

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

# 2  
Examiner  
9-20-01



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-207701

出 願 人

Applicant(s):

昭和電工株式会社

2001年 4月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3034077

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H120120

【提出日】 平成12年 7月10日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社  
社 総合研究所 秩父研究室内

【氏名】 三木 久幸

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社  
社 総合研究所 秩父研究室内

【氏名】 奥山 峰夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷 7 丁目 3 番 1 号 東京大学大学院 工  
学系研究科内

【氏名】 尾嶋 正治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷 7 丁目 3 番 1 号 東京大学大学院 工  
学系研究科内

【氏名】 藤岡 洋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷 7 丁目 3 番 1 号 東京大学大学院 工  
学系研究科内

【氏名】 脇 一太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082669

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 賢三

【選任した代理人】

【識別番号】 100095337

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 伸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100061642

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 武通

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086277

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006411

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 p型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法および窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法において、  
p型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層を作製する第1の工程と

上記窒化ガリウム系化合物半導体層上に金属等からなる触媒層を作製する第2の工程と、

上記触媒層を付けた状態での窒化ガリウム系化合物半導体層を熱処理する第3の工程とを含む、

ことを特徴とするp型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法。

【請求項2】 上記触媒層は、金属水素化合物の生成熱がp型不純物よりも小さい金属からなる、請求項1に記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法。

【請求項3】 上記触媒層は、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Re、W、Ta、Hf、Lu、Gd、Ce、La、Ru、Mo、Zr、Y、Au、Ag、Cu、Al、Biからなる群に含まれる元素うち、少なくとも1種類、または二種以上の元素を含む金属、合金あるいは化合物からなる単層膜または多層膜である、請求項2に記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法。

【請求項4】 上記触媒層は、Niを含む金属、合金あるいは化合物からなる単層膜または多層膜である、請求項2に記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法。

【請求項5】 上記第3の工程における熱処理は200℃以上の温度で行われる、請求項1から4の何れかに記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法。

【請求項6】 上記第3の工程の後に、触媒層を剥離する第4の工程を含む、請求項1から4の何れかに記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法。

【請求項7】 上記触媒層の膜厚は、1nm～100nmの範囲である、請求

項 1 から 4 の何れかに記載の p 型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法。

【請求項 8】 各々が窒化ガリウム系化合物半導体からなる n 型層、発光層および p 型層を備える窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を作製する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法において、

上記 p 型層を、

p 型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層を作製する第 1 の工程と

、  
上記窒化ガリウム系化合物半導体層上に金属等からなる触媒層を作製する第 2 の工程と、

上記触媒層を付けた状態での窒化ガリウム系化合物半導体層を熱処理する第 3 の工程と、

上記触媒層を剥離する第 4 の工程と、

によって作製することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法。

【請求項 9】 上記触媒層は、金属水素化合物の生成熱が p 型不純物よりも小さい金属からなる、請求項 8 に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法。

【請求項 10】 上記触媒層は、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Re、W、Ta、Hf、Lu、Gd、Ce、La、Ru、Mo、Zr、Y、Au、Ag、Cu、Al、Bi からなる群に含まれる元素うち、少なくとも 1 種類、または二種以上の元素を含む金属、合金あるいは化合物からなる単層膜または多層膜である、請求項 9 に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法。

【請求項 11】 上記触媒層は、Ni を含む金属、合金あるいは化合物からなる単層膜または多層膜である、請求項 9 に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法。

【請求項 12】 上記第 3 の工程における熱処理は 200℃以上の温度で行われる、請求項 8 から 11 の何れかに記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法。

【請求項 1 3】 上記触媒層の膜厚は、1 nm～1 0 0 nmの範囲である、請求項 8 から 1 1 の何れかに記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法。

【請求項 1 4】 各々が窒化ガリウム系化合物半導体からなる n 型層、発光層および p 型層を備える窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、

上記 p 型層は、p 型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層上に金属等からなる触媒層を作製し、その触媒層を付けた状態での窒化ガリウム系化合物半導体層を熱処理した後、触媒層を剥離して形成し、p 型不純物を活性化した層である、

ことを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、p 型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法および窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

窒化ガリウム系化合物半導体においては、長い間、p 型の導電性を示す半導体を形成することが困難であった。その理由は次のように考えられる。

【0 0 0 3】

すなわち、結晶性の良い窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる方法として、一般に有機金属気相化学反応法（MOCVD法）が用いられるが、このMOCVD法において結晶成長を行わせる成長装置内には、原料化合物を基板上まで運搬するためのキャリアガスとして用いる水素ガスや、窒素等のV族原料として用いられるアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）が分解することによって生じる水素分子あるいはラジカル状や原子状の水素が高濃度で存在する。これらの水素が窒化ガリウム系化合物半導体の結晶層の成長中に結晶内に取り込まれ、成長温度からの冷却時に、ドーパされたp型不純物と結合する。このようにして水素によってパッシベー

ションされた p 型不純物は、活性化しないで正孔を発生せず、このため、p 型の導電性を示す半導体の形成は困難であった。

## 【0004】

これに対し、Mg をドーブした窒化ガリウムに低速度電子線を照射する方法（特開平 2-257679 号公報）や、同じく Mg をドーブした窒化ガリウムを水素を含まない雰囲気中で熱処理する方法（特開平 5-183189 号公報）等によって、水素によってパッシベーションされていた半導体中の p 型不純物を、脱水素させて活性化させ、それによって p 型の導電性を示す半導体を得ることが可能であることが判った。

## 【0005】

しかし、上記の電子線照射を用いる方法は、ウエハの全面を均一に処理することが困難であること、それが可能であったとしても処理を行うのに時間がかかることや装置が大がかりになって高価であることなどの問題がある。そのため、p 型窒化ガリウム系化合物半導体の形成のためには、広い面積の試料を均一に処理することができる熱処理による方法の方が、工業的には適しているとされているが、特開平 5-183189 号公報に開示されている熱処理による方法では、高いキャリア濃度を確保するために、熱処理を 700~900℃ 程度の高い温度で行う必要がある。このような高温で熱処理を行うと、発光層を形成する結晶が劣化しやすく、例えば In を含む 3 元混晶の窒化ガリウム系化合物半導体である  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) は、スピノーダル分解を引き起こして結晶が劣化しやすくなり、十分な発光強度を有する可視光の発光素子が得られなくなるという問題があった。

## 【0006】

一方、特開平 11-186605 号公報では、p 型窒化ガリウム系化合物半導体の電極を形成する方法において、アクセプタ不純物添加層上に Pt を形成した後、少なくとも酸素を含む雰囲気において 400℃ 以上の温度で熱処理することで、平坦性の良い電極を形成する技術が開示されている。この際、平坦性の良い電極が形成されると同時に、結晶内に含まれるアクセプタ不純物（p 型不純物）も活性化するとされている。

## 【0007】

また、特開平11-145518号公報によると、p形窒化ガリウム系化合物半導体を作製する方法において、アクセプタ不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体の表面にC<sub>60</sub>を蒸着して酸素雰囲気中で熱処理を行い、熱処理後に酸化したC<sub>60</sub>膜を除去することにより、熱処理を行う温度を低温化することができ、結晶内の薄膜構造に与えるダメージを低減し、表面モフォロジーを良好に保つことができるとされている。

## 【0008】

上記の特開平11-186605号公報や特開平11-145518号公報に記載の方法のように、表面に金属の薄膜を形成し、熱処理時の気相雰囲気ガスとして酸素を含有する混合ガスを用いることによって、熱処理の温度を低温化する技術では、確かにその熱処理温度を低くできるものの、窒化ガリウム系化合物半導体の表面に酸素を含むコンタミネーションが残留し、除去することが困難であるという課題が存在する。このようなコンタミネーションは、一般に絶縁性の金属酸化物であることが多く、電極金属との電氣的な接触を阻害するため、表面に形成する電極の接触抵抗が高くなる。また、これらのコンタミネーションは熱処理時の温度によって結晶を形成する固体と固溶体を形成し、最表面よりも内部に進入して存在することが多く、完全に除去することは困難である。

## 【0009】

そこで、酸素を含まない雰囲気ガス中で、しかも低い温度で熱処理を行うことでp型の導電性を得る手法が、特開平11-177134号公報や特開平11-354458号公報に開示されている。この手法は、アクセプタ不純物を添加して形成した窒化ガリウム系化合物半導体の表面に、水素吸蔵金属としてのPdの薄膜を形成し、その後窒素ガス等の不活性ガス中で熱処理を行うことにより、水素によってパッシベーションされていた半導体中のp型不純物を、脱水素させて活性化させ、それによってp型の導電性を示す半導体を得るものである。この手法により、確かに、結晶の劣化を防止でき、また酸素を含むコンタミネーションの発生を防止することができる。

## 【0010】



【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記の特開平 1 1 - 1 7 7 1 3 4 号公報や特開平 1 1 - 3 5 4 4 5 8 号公報では、表面に P d を形成しており、この P d は貴金属であるため、半導体のコストが高くなるという問題点を有していた。また、この P d を表面から除去して新たに電極を形成する場合、P d の除去が困難であり、高温での強い酸による処理を施したり、高エネルギー線照射処理を施す必要が生じ、したがって、素子構造の表面にダメージを与えるため、オーミック接触での電極形成が困難であるという問題点を有していた。

【0 0 1 1】

この発明は上記に鑑み提案されたもので、発光層の結晶の劣化を招くことなく、またコンタミネーションや素子表面へのダメージを生じることなく、p 型の導電性を発揮させることができ、さらに低コストで作製でき、電極との良好なオーミック接触をも実現することができる p 型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法および窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を提供することを目的とする。

【0 0 1 2】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項 1 に記載の発明は、p 型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法において、p 型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層を作製する第 1 の工程と、上記窒化ガリウム系化合物半導体層上に金属等からなる触媒層を作製する第 2 の工程と、上記触媒層を付けた状態での窒化ガリウム系化合物半導体層を熱処理する第 3 の工程とを含む、ことを特徴としている。

【0 0 1 3】

また、請求項 2 に記載の発明は、上記した請求項 1 に記載の発明の構成に加え上記触媒層は、金属水素化合物の生成熱が p 型不純物よりも小さい金属からなる、ことを特徴としている。

【0 0 1 4】

また、請求項 3 に記載の発明は、上記した請求項 2 に記載の発明の構成に加え

て、上記触媒層は、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Re、W、Ta、Hf、Lu、Gd、Ce、La、Ru、Mo、Zr、Y、Au、Ag、Cu、Al、Biからなる群に含まれる元素うち、少なくとも1種類、または二種以上の元素を含む金属、合金あるいは化合物からなる単層膜または多層膜である、ことを特徴としている。

## 【0015】

さらに、請求項4に記載の発明は、上記した請求項2に記載の発明の構成に加えて、上記触媒層は、Niを含む金属、合金あるいは化合物からなる単層膜または多層膜である、ことを特徴としている。

## 【0016】

請求項5に記載の発明は、上記した請求項1から4の何れかに記載の発明の構成に加えて、上記第3の工程における熱処理は200℃以上の温度で行われる、ことを特徴としている。

## 【0017】

また、請求項6に記載の発明は、上記した請求項1から4の何れかに記載の発明の構成に加えて、上記第3の工程の後に、触媒層を剥離する第4の工程を含む、ことを特徴としている。

## 【0018】

さらに、請求項7に記載の発明は、上記した請求項1から4の何れかに記載の発明の構成に加えて、上記触媒層の膜厚は、1nm～100nmの範囲である、ことを特徴としている。

## 【0019】

請求項8に記載の発明は、各々が窒化ガリウム系化合物半導体からなるn型層、発光層およびp型層を備える窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を作製する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法において、上記p型層を、p型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層を作製する第1の工程と、上記窒化ガリウム系化合物半導体層上に金属等からなる触媒層を作製する第2の工程と、上記触媒層を付けた状態での窒化ガリウム系化合物半導体層を熱処理する第3の工程と、上記触媒層を剥離する第4の工程と、によって作製することを特徴

としている。

【 0 0 2 0 】

請求項 9 に記載の発明は、上記した請求項 8 に記載の発明の構成に加えて、上記触媒層は、金属水素化合物の生成熱が p 型不純物よりも小さい金属からなる、ことを特徴としている。

【 0 0 2 1 】

また、請求項 1 0 に記載の発明は、上記した請求項 9 に記載の発明の構成に加えて、上記触媒層は、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Re、W、Ta、Hf、Lu、Gd、Ce、La、Ru、Mo、Zr、Y、Au、Ag、Cu、Al、Bi からなる群に含まれる元素うち、少なくとも 1 種類、または二種以上の元素を含む金属、合金あるいは化合物からなる単層膜または多層膜である、ことを特徴としている。

【 0 0 2 2 】

また、請求項 1 1 に記載の発明は、上記した請求項 9 に記載の発明の構成に加えて、上記触媒層は、Ni を含む金属、合金あるいは化合物からなる単層膜または多層膜である、ことを特徴としている。

【 0 0 2 3 】

さらに、請求項 1 2 に記載の発明は、上記した請求項 8 から 1 1 の何れかに記載の発明の構成に加えて、上記第 3 の工程における熱処理は 2 0 0 ℃ 以上の温度で行われる、ことを特徴としている。

【 0 0 2 4 】

また、請求項 1 3 に記載の発明は、上記した請求項 8 から 1 1 の何れかに記載の発明の構成に加えて、上記触媒層の膜厚は、1 nm ～ 1 0 0 nm の範囲である、ことを特徴としている。

【 0 0 2 5 】

請求項 1 4 に記載の発明は、各々が窒化ガリウム系化合物半導体からなる n 型層、発光層および p 型層を備える窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、上記 p 型層は、p 型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層上に金属等からなる触媒層を作製し、その触媒層を付けた状態での窒化ガリウム系化合物

半導体層を熱処理した後、触媒層を剥離して形成し、p型不純物を活性化した層である、ことを特徴としている。

【0026】

【発明の実施の形態】

図1はこの発明のp型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法の手順を説明するための図である。図において、この発明のp型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法では、先ず図1(A)に示すように、サファイアからなる基板1上にGaNからなるバッファ層2と、MgをドーブしたGaNからなるp型層3と、Niからなる触媒層7を形成して、積層体(試料)10を構成し、この試料10に300℃で10分間、熱処理を施す。この熱処理により、p型層3のMgと結合していた水素は移動し、(B)に示すように、触媒層7のNiと結合するようになる。そして、この試料11を塩酸に含浸して触媒層7を除去し、(C)に示すような、試料12を形成する。この試料12のp型層3では、試料10の段階では水素と結合してパッシベーションされていたMgが活性化してキャリア濃度が上昇するので、p型層3は、p型としての機能を十分に発揮することができるようになる。

【0027】

上記の作製方法をより詳細に説明する。先ず、基板1を、誘導加熱式ヒータのRFコイルの中に設置された石英製の反応炉の中に導入した。基板1は、加熱用のカーボン製サセプター上に載置した。試料を導入後反応炉内を真空引きして空気を排出し、窒素ガスを流通して反応炉内をパージした。

【0028】

窒素ガスを10分間に渡って流通した後、誘導加熱式ヒータを作動させ、10分をかけて基板温度を1170℃に昇温した。基板温度を1170℃に保ったまま、水素ガスと窒素ガスを流通させながら9分間放置して、基板表面のサーマルクリーニングを行った。

【0029】

サーマルクリーニングを行っている間に、反応炉に接続された原料であるトリメチルガリウム(TMg)、シクロペンタジエニルマグネシウム(Cp<sub>2</sub>Mg)

の入った容器（バブラ）の配管に水素キャリアガスを流通して、バブリングを開始した。各バブラの温度は、温度を調整するための恒温槽を用いて一定に調整しておいた。バブリングによって発生した原料の蒸気は、GaN層の成長工程が始まるまでは、キャリアガスと一緒に除害装置への配管へ流通させ、除害装置を通して系外へ放出した。

## 【 0 0 3 0 】

サーマルクリーニングの終了後、誘導加熱式ヒータを調節して基板1の温度を510℃に降温し、窒素からなるキャリアガスのバルブを切り替え、反応炉内への窒素の供給を開始した。その10分間後に、TMGの配管およびアンモニアガスの配管のバルブを切り替え、TMGとアンモニアを反応炉内へ供給し、GaNからなるバッファ層2を基板上に形成した。約10分間に渡ってバッファ層2の成長を行ったあと、TMGの配管のバルブを切り替えて、TMGの供給を停止し、バッファ層2の成長を終了した。

## 【 0 0 3 1 】

バッファ層2を形成した後、基板1の温度を1060℃に昇温させた。昇温中、バッファ層2が昇華しないように、キャリアガスである窒素と水素に加えてアンモニアガスを反応炉内に流通させた。1060℃で温度が安定したのを確認した後、TMG、Cp<sub>2</sub>Mgの配管のバルブを切り替え、これらの原料の蒸気を含む気体を反応炉内へ供給して、バッファ層2上にMgをドーピングしたGaNからなるp型層3の成長を行った。

## 【 0 0 3 2 】

約2時間に渡って上記のp型層の成長を行ったあと、TMG、Cp<sub>2</sub>Mgの配管のバルブを切り替え、原料の反応炉への供給を終了して成長を停止した。

## 【 0 0 3 3 】

p型層3の成長を終了した後、誘導加熱式ヒータを制御して、基板1の温度を室温まで20分をかけて降温した。降温中は、反応炉内の雰囲気成長中と同じようにアンモニアと窒素と水素から構成したが、基板1の温度が300℃となったのを確認後、アンモニアと水素の供給を停止した。その後、窒素ガスを流通しながら基板温度を室温まで降温し、試料を大気中に取り出した。

【0034】

次に、上記の試料の表面に蒸着法によって、Niの薄膜である触媒層7を形成した。

【0035】

初めに、試料を洗浄した。まず、アセトン中で10分間超音波洗浄したあと、試料をイオン交換した水中に移し、水をオーバーフローさせながら流通し3分間水洗した。その後、ビーカー中に注いだ塩酸中に入れ、そのまま10分間置いたあと、再び水をオーバーフローさせたビーカー内で3分間水洗した。

【0036】

このようにして表面を洗浄した試料を、蒸着機内に設置した。取り付け具に試料面が下を向くように試料を載置した後、その下に位置する抵抗加熱用のタングステン製のボート上にNi材を少量置いた。その後、ベルジャーを閉めて、内部をオイルロータリーポンプとオイル拡散ポンプを用いて $3 \times 10^{-6}$  Torrまで減圧した。

【0037】

真空度を確認後、抵抗加熱用ボートに電流を流した。ベルジャー内部を覗くための窓からボートを観察しながら、Ni材が完全に溶けたことを確認し、ボートと試料の間を遮っていたシャッターを開けた。その後は水晶板式の膜厚計で成膜速度をモニターしながら電流値を上げていき、Ni薄膜からなる触媒層7の膜厚が10 nmとなったところで、再びシャッターを閉めた。

【0038】

蒸着が終了後、ボートが冷めるのを待って15分ほど放置した後、ベルジャーを解放し、試料を取り出した。

【0039】

以上の工程により、基板1と、膜厚が20 nmのバッファ層2と、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のMgをドーピングした2  $\mu\text{m}$ の膜厚のGaNからなるp型層3と、Ni薄膜の触媒層7とからなる試料10を作製した。

【0040】

続いて、上記の試料10に下記のようにして熱処理を施し、導電性を発揮する

p 型層 3 を備える試料 1 1 を作製した。

【 0 0 4 1 】

図 2 は試料 1 0 に施す熱処理に使用する熱処理炉を概略的に示す平面図である。この熱処理炉 5 0 は、各種のガスがガス導入口 5 1 を通じて流通可能な石英製のリアクタチューブ 5 2 の内部に、カーボン製のサセプタ 5 3 が載置できるようにした赤外線ゴールドファーネス炉である。熱処理炉 5 0 は、真空フランジ 5 4 とガス排気口 5 5 を通して結ばれた真空ポンプ（図示せず）を備えており、リアクタチューブ 5 2 の内部を真空引きすることが可能である。カーボン製のサセプタ 5 3 内には、温度をモニタするための熱電対 5 6 を差し込むことができ、この熱電対 5 6 からの信号を基に、赤外線ヒータ 5 7 のパワーを制御し、試料 1 0 の温度をコントロールすることが可能である。

【 0 0 4 2 】

上記の熱処理炉 5 0 を用い、以下の手順で試料 1 0 の熱処理を行った。

【 0 0 4 3 】

初めにサセプタ 5 3 を外部に取り出し、その上に上記の試料 1 0 を載置して再びリアクタチューブ 5 2 内に入れ、真空フランジ 5 4 を固定した。その後、リアクタチューブ 5 2 内を真空ポンプで真空引きし、熱処理に用いる雰囲気ガスである窒素ガスでパージした。この作業を 3 回繰り返した後、リアクタチューブ 5 2 内を大気圧に戻し、さらにリアクタチューブ 5 2 内に前記の雰囲気ガスを流量 0 . 5 s c c m として 5 分間流通した。

【 0 0 4 4 】

雰囲気ガスを 5 分間流通した後、赤外線ヒータ 5 7 への通電を開始し、試料 1 0 の昇温を行った。雰囲気ガスを上記の流量で流通したまま、初めに 8 分間をかけて試料 1 0 の温度を 3 0 0 °C まで昇温した。そのまま 3 0 0 °C で 1 0 分間保持した後、赤外線ヒータ 5 7 の電流を 0 とし、試料 1 0 の加熱を停止した。同時に、雰囲気ガスである窒素ガスを、窒素のみからなる冷却用のガスに切り替え 4 0 s c c m の流量で流通した。この状態で試料の温度を室温まで 1 5 分で降温した。

【 0 0 4 5 】

サセプタ 5 3 の温度が室温であることを確認後、リアクタチューブ 5 2 内を真空ポンプで真空引きし、窒素ガスによるパージを行った後、真空フランジ 5 4 を開放してサセプタ 5 3 を外部へ取り出し、熱処理後の試料 1 1 を回収した。

## 【 0 0 4 6 】

その後、試料表面に形成された N i からなる触媒層 7 を除去するため、室温にした塩酸に 1 0 分間含浸した。この処理により、表面に形成された N i 薄膜が溶解し、試料 1 2 が得られた。この試料 1 2 の表面は金属色を失い、G a N 本来の色である無色透明となった。

## 【 0 0 4 7 】

次に、上記の熱処理を行った試料 1 2 の、M g をドープした G a N からなる p 型層 3 のキャリア濃度を測定した。キャリア濃度の測定は、通常のファン・デル・ポー法のホール効果測定を用いて以下のように行った。

## 【 0 0 4 8 】

7 m m 角の正方形に切断した試料を超音波をかけたビーカー中のアセトンに 1 0 分間含浸した後、1 0 分間塩酸で含浸し、さらに 3 分間流水で洗浄した。その後メタルマスクを用いた蒸着によって、試料の四隅に直径 0 . 5 m m の円形で膜厚が 3 0 0 0 Å の N i からなる電極を形成した。この電極と試料との間にオーミック接触を形成するため、試料をアルゴンガス雰囲気中で 4 5 0 ° C において 1 0 分間アニールした。

## 【 0 0 4 9 】

ホール効果測定は、上記の試料に 3 0 0 0 G の磁場中で 1 0 μ A の電流を流すことで行った。電極の接触特性はオーミック性を示していて、正確な測定ができていることを確認した。この測定の結果、M g をドープした G a N 層 3 は p 型を示し、キャリア濃度は  $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であることが判った。

## 【 0 0 5 0 】

上記の試料 1 2 は、触媒層 7 を形成した後の、p 型層 3 に導電性を発揮させるための熱処理を窒素ガス雰囲気中で温度を 3 0 0 ° C として作製したものであるが、その熱処理温度とキャリア濃度との関係を把握するために、熱処理温度を 3 0 0 ° C だけでなく、2 0 0 ° C、4 0 0 ° C、5 0 0 ° C、6 0 0 ° C とし、その他の条件



は同一として作製した各試料の、p型層3のキャリア濃度を測定した。その測定結果を図3において■印でプロットして示す。

## 【0051】

## (比較例1)

## 【0052】

第1の実施形態と同様にして、サファイア基板上にGa<sub>2</sub>N層をバッファ層として形成し、その上にMgをドーピングしたGa<sub>2</sub>N層を積層して、試料を作製した。その試料を第1の実施形態で用いたのと同じ熱処理炉50を用いて熱処理した。ただし、この比較例1の場合、試料の表面には触媒層を形成しなかった。それ以外の条件は第1の実施形態と同様にして、300℃において10分間、窒素ガス雰囲気中で試料の熱処理を行った。

## 【0053】

上記のような手順で熱処理を施した試料について、第1の実施形態と同様にしてMgをドーピングしたGa<sub>2</sub>N層のキャリア濃度を測定した。MgをドーピングしたGa<sub>2</sub>N層(p型層)は高抵抗を示し、キャリア濃度を測定することはできなかった。これは、p型層のMgが水素と結合し不活性化されているためであると考えられる。

## 【0054】

また、熱処理温度を600℃、700℃、800℃と上げ、その他の条件は同一として作製した各試料の、p型層のキャリア濃度を測定した。その測定結果を図3において×印でプロットして示す。

## 【0055】

## (比較例2)

## 【0056】

第1の実施形態と同様にして、サファイア基板上にGa<sub>2</sub>N層をバッファ層として形成しその上にMgをドーピングしたGa<sub>2</sub>N層を積層し、さらにその上にNi薄膜の触媒層を形成して、試料を作製した。その試料を第1の実施形態で用いたのと同じ熱処理炉50を用いて熱処理した。ただし、この比較例2の場合、熱処理の際の雰囲気ガスを10%の酸素を含む窒素ガスとし、また、温度を500℃で1

0 分間とし、それ以外の条件は第 1 の実施形態と同様にして、試料の熱処理を行い、p 型の G a N 層を製造した。

## 【 0 0 5 7 】

上記の手順で熱処理を施した試料について、第 1 の実施形態と同様にして、M g をドーブした G a N 層（p 型層）のキャリア濃度を測定した。この比較例 2 では、N i 薄膜の触媒層を形成し熱処理を施したことにより、M g をドーブした G a N 層は p 型の導電性を示し、キャリア濃度は  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であり、キャリア濃度に関しては、第 1 の実施形態とほぼ同等であった。しかし、上記の G a N 層（p 型層）の最表面を A E S（オージェ電子分光分析装置）で観察したところ、G a N 層の表面には熱処理によって、コンタミネーションが生じて N i の酸化物や G a の酸化物が存在し、モフォロジと接触特性とが悪化しているのが観察された。

## 【 0 0 5 8 】

また、熱処理温度を、5 5 0℃、6 0 0℃、7 0 0℃、8 0 0℃と上げ、その他の条件は同一として作製した各試料の、p 型層のキャリア濃度を測定した。その測定結果を図 3 において口印でプロットして示す。

## 【 0 0 5 9 】

図 3 から分かるように、この発明方法によって作製した試料（■印）では、熱処理温度が 3 0 0℃という低い温度でも、p 型層 3 は十分にキャリア濃度を発揮している。これは、上述したように、N i 薄膜を触媒層 7 として用い、その触媒層 7 の N i に水素を結合させることで、p 型層 3 の M g が活性化したことに起因している。

## 【 0 0 6 0 】

これに対し、比較例 1（×印）では、触媒層を用いないため、p 型層のアクセプタ不純物（ここでは M g）は水素と結合したままであり、このため、7 0 0℃という高温でのみ十分なキャリア濃度が得られる。それ以上の高温の領域では、窒化ガリウム系化合物半導体の熱分解が促進され、結晶中の V 族元素の脱離が生じる。V 族元素の脱離したあとの欠陥からは電子が生成するため、8 0 0℃でのキャリア濃度のように、キャリア濃度が小さくなる現象が起きる。よって、7 0

0℃以上の温度における長時間の熱処理は望ましくなく、最適な熱処理は200～600℃の範囲であり、アクセプタ不純物の十分な活性化を得るには、300℃以上で行うのが望ましい。

## 【0061】

また、比較例2（□印）では、Ni薄膜の触媒を用いているが、雰囲気ガス中に酸素を含んでいるため、十分なキャリア濃度が得られるものの、p型層の表面にはコンタミネーションが生じてNiの酸化物やGaの酸化物が存在し、モフォロジと接触特性とが悪化している。

## 【0062】

このように、本発明方法では、低い熱処理温度であっても所望のキャリア濃度を得ることができるので、発光層の結晶の劣化を招くことはなく、また窒素ガス雰囲気中で熱処理を行うので、コンタミネーションを生じることもない。

## 【0063】

さらに、触媒層7を構成する金属として、Pdのような貴金属を用いる必要はなく、したがって、コスト的にも低減することができる。

## 【0064】

また、Pdのような貴金属からなる層の除去には、高温での強い酸による処理を施したり、高エネルギー線照射を施す必要があるため、除去後の表面が粗くなってダメージを与えていたが、Ni等を用いるようにしたので、表面にダメージを与えることなく速やかに除去することができ、したがって、その表面にその後形成する電極との間でのオーミック接触を良好に実現することができる。

## 【0065】

上記の第1の実施形態において、p型層3上に形成する触媒層7の膜厚は、1nm～100nm程度が望ましい。p型層3の結晶中から拡散してくる水素原子を、結合させるにはこの程度の量の触媒層構成物質が存在すれば充分である。また、触媒層7があまりに厚い場合には、水素原子が触媒層中から気相中に脱離する事ができず、再び結晶内に拡散してしまう現象が起きる。ここに示す膜厚の数字は、これらの現象を鑑みた上で我々が実験で見いだした最適値である。

## 【0066】

次に、この発明の第2の実施形態を図4を用いて説明する。

【0067】

図4は本発明方法により作製したp型窒化ガリウム系化合物半導体を含めて構成した半導体発光素子（半導体発光ダイオード）の作製方法についての説明図である。

【0068】

この第2の実施形態では、MOCVD法を用いて、サファイアからなる基板21上に、AlNからなるバッファ層22、アンドープのGaNからなるn型層231、SiドープのAlGaNからなるn型層232、InGaN層とGaN層からなる多重量子井戸（MQW）層24、アンドープのGaN層25、MgドープのAlGaNからなるp型層26を順に積層し、半導体発光素子用の多層構造を有するウェーハを作製した。

【0069】

この多層構造を有するウェーハ上に、第1の実施形態で用いたのと同じ蒸着機を用いて同様の手順により、抵抗加熱方式にて1nmの膜厚のCoからなる触媒層27を形成して、試料200を作製し（図4（A））、その後、これも第1の実施形態で用いたのと同じ熱処理炉50を用いて同様の手順により、圧力 $3 \times 10^{-3}$  Torrの真空中で400℃において5分間の熱処理を施した。このようにして、試料201を作製した（図4（B））。その後、やはり第1の実施形態に示したのと同様の手順にてCoからなる触媒層27を除去し、p型層26を最表面とする試料（ウェーハ）202を作製した（図4（C））。

【0070】

このような熱処理を施したウェーハ202の最表面のp型層26について、第1の実施形態と同様にしてキャリア濃度を測定したところ、キャリア濃度はおよそ $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、p型の導電性を発揮した。すなわち、第1の実施形態の場合と同様に、p型層26のMgと結合していた水素が熱処理によって触媒層27に移動し、触媒層27のCoと結合した結果、水素と結合して不活性化されていたp型層26のMgが活性化して自在に移動できるようになり、p型層26でのキャリア濃度が上昇した。

## 【0071】

熱処理の終わったウェーハ202について、公知のフォトリソグラフィーによってp型層26の表面側から順に、チタンと金とを積層した構造を持つボンディングパッドと、金とニッケル酸化物の順に積層した構造を持つ透光性の電極を形成し、p側電極を作製した。

## 【0072】

さらにその後ウェーハ202にドライエッチングを行い、n側電極を形成する部分のn型層231を露出させ、露出した部分にチタンよりなるn側電極を作製した。

## 【0073】

このようにしてp側およびn側の電極を形成したウェーハについて、基板21の裏面を研削、研磨してミラー状の面とした。その後、ウェーハを $350\mu\text{m}$ 角の正方形のチップに切断し、電極が上になるように、リードフレーム上に載置し、金線でリードフレームへ結線して半導体発光ダイオードとした。

## 【0074】

上記のようにして作製した発光ダイオードのp側およびn側の電極間に順方向電流を流したところ、電流20mAにおける順方向電圧は3.6Vであった。また、p側の透光性電極を通して発光を観察したところ、発光波長は465nmであり、発光出力は3cdを示した。

## 【0075】

(比較例3)

## 【0076】

第2の実施形態と同様にしてMOCVD法により製造した多層構造を有するウェーハについて、第2の実施形態と同様の方法で表面にCo薄膜を形成し、窒素ガス雰囲気中で10分間の熱処理を施すことでAlGaIn層中のMgを活性化するとともに、Co薄膜を除去し、AlGaInからなるp型層を製造した。

## 【0077】

このように熱処理を施した後のウェーハの最表面のp型層について、第1の実施形態と同様にしてキャリア濃度を測定したところ、導電型はp型でキャリア濃

度はおよそ  $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であった。

## 【0078】

熱処理の終わったウェーハについて、第2の実施形態と同様にしてp側電極およびn側電極を作製した。さらに、このウェーハから第2の実施形態と同様にして発光ダイオードを形成した。

## 【0079】

上記のようにして作製した発光ダイオードのp側およびn側の電極間に順方向電流を流したところ、電流20mAにおける順方向電圧は5.2Vであった。また、p側の透光性電極を通して発光を観察したところ、発光波長および発光出力は第2の実施形態とほぼ同じであった。

## 【0080】

このように第2の実施形態と比較例3では、発光ダイオードの発光出力には違いがないものの、電流20mAにおける順方向電圧に大きな違いが生じた。これは、比較例3では、熱処理を酸素を含む窒素ガス雰囲気中で行っており、このため、p型層の最表面にコンタミネーションであるCoの酸化物やGaの酸化物が発生し、モフォロジーと接触特性が悪化したことにより、p側電極の接触抵抗が上昇したためと考えられる。

## 【0081】

(比較例4)

## 【0082】

第2の実施形態では、MgドープのAlGaInからなるp型層26上にCo層を形成するようにしたが、この比較例4では、Coに代えてPdを用いた点、およびそのPd層を除去する際に、王水中での煮沸を用いた点以外は、ほぼ第2の実施形態と同一の手法で、ウェーハを作製した。このウェーハの最表層のAlGaInからなるp型層のキャリア濃度は、およそ  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であった。

## 【0083】

また、このウェーハについて、第2の実施形態と同様にしてp側電極およびn側電極を作製し、発光ダイオードを形成した。

## 【0084】

上記のようにして作製した発光ダイオードのp側およびn側の電極間に順方向電流を流したところ、電流20mAにおける順方向電圧は6.0Vであった。また、p側の透光性電極を通して発光を観察したところ、発光波長および発光出力は第2の実施形態とほぼ同じであった。

## 【0085】

このように第2の実施形態と比較例4では、比較例3の場合と同様に、発光ダイオードの発光出力には違いがないものの、電流20mAにおける順方向電圧にさらに大きな違いが生じた。これは、比較例4では、Pd層の除去を王水中での煮沸を用いて行っており、このため、p型層の最表面が粗くなってダメージを受けたためであると考えられる。

## 【0086】

上記の説明において、窒化ガリウム系化合物半導体とは、GaNを基礎として、Gaの一部をB、In、Al等のIII族元素と置換し、Nの一部をAs、P等のV族元素と置換したIII-V族化合物半導体である。一例として、一般式 $(Al_xB_yIn_zGa_{1-x-y-z})N_{1-i-j}P_iAs_j$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq j \leq 1$ ,  $0 \leq i \leq 1$ )の6元系の窒化ガリウム系化合物半導体で表すことができる。

## 【0087】

また、第1の実施形態では、熱処理を窒素ガス雰囲気中で行うようにしたが、他の不活性ガス、例えばAr等の希ガス中で行うようにしてもよい。また、第2実施形態では、熱処理を $3 \times 10^{-3}$ Torrの真空中で行うようにしたが、酸化が進まない程度の圧力であればよく、特に圧力の値は制限されない。

## 【0088】

さらに、触媒層をNiやCoで形成するようにしたが、これらに限定されることはなく、触媒層として利用できる金属は、金属水素化合物の生成熱がp型不純物よりも小さい金属であればよい。例えばFe、Mn、Cr、V、Ti、Re、W、Ta、Hf、Lu、Gd、Ce、La、Ru、Mo、Zr、Y、Au、Ag、Cu、Al、Biなどである。これらの金属は水素との結合エネルギーが、p型不純物、例えばMgのそれよりも大きいことが知られている。このような特徴

を持つ材料からなる触媒層を利用することにより、熱処理の際、p型不純物との結合を切断された水素原子が結晶内を運動して、表面に形成された触媒層と接触し、触媒層を構成する金属と、より優先的に結合する。よって、より効率的に結晶中の水素を除去することが可能である。

## 【 0 0 8 9 】

また、触媒層を1種類の金属からなる単層膜として構成したが、1種類の金属あるいは二種以上の金属の合金あるいは化合物からなる多層膜として構成するようにしてもよい。

## 【 0 0 9 0 】

## 【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、p型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層上に、金属水素化合物の生成熱がp型不純物よりも小さい金属からなる触媒層を形成し、熱処理を施すようにしたので、p型不純物と結合していた水素が、触媒層の金属と結合するようになる。このため、水素によって不活性化されていたp型不純物が活性化して自在に移動し、キャリア濃度を上昇させることができるので、p型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層に、p型としての機能を十分に発揮させることができるようになる。

## 【 0 0 9 1 】

また、低い熱処理温度であっても所望のキャリア濃度を得ることができるので、発光層の結晶の劣化を招くことはない。また、不活性ガス雰囲気中で熱処理を行うので、コンタミネーションを生じることもなく、したがって、発光素子として構成したときの、p型窒化ガリウム系化合物半導体層と、電極との間の接触特性を良好に保つことができ、それだけ発光素子としての特性を向上させることができる。

## 【 0 0 9 2 】

さらに、触媒層を構成する金属として、Pdのような貴金属を用いる必要はなく、したがって、コスト的にも低減することができる。

## 【 0 0 9 3 】

また、Pdのような貴金属からなる層の除去には、高温での強い酸による処理



を施したり、高エネルギー線照射を施す必要があるため、除去後の表面が粗くなってダメージを与えていたが、Ni等を用いるようにしたので、表面にダメージを与えることなく速やかに除去することができ、したがって、その表面にその後形成する電極との間でのオーミック接触を良好に実現することができ、発光素子としての特性を向上させることができる。

【0094】

また、触媒層の膜厚を1nm～100nmとしたので、p型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層の結晶中から拡散してくる水素原子を、十分に捕捉できるとともに、触媒層があまりに厚い場合に生じる、水素原子が触媒層中から気相中に脱離せずに再び結晶内に拡散してしまう現象を防止することができ、p型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層を、確実にp型化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

この発明のp型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法の手順を説明するためのである。

【図2】

試料に施す熱処理に使用する熱処理炉を概略的に示す平面図である。

【図3】

熱処理温度とキャリア濃度との関係を示す図である。

【図4】

本発明方法により作製したp型窒化ガリウム系化合物半導体を含めて構成した半導体発光素子の作製方法についての説明図である。

【符号の説明】

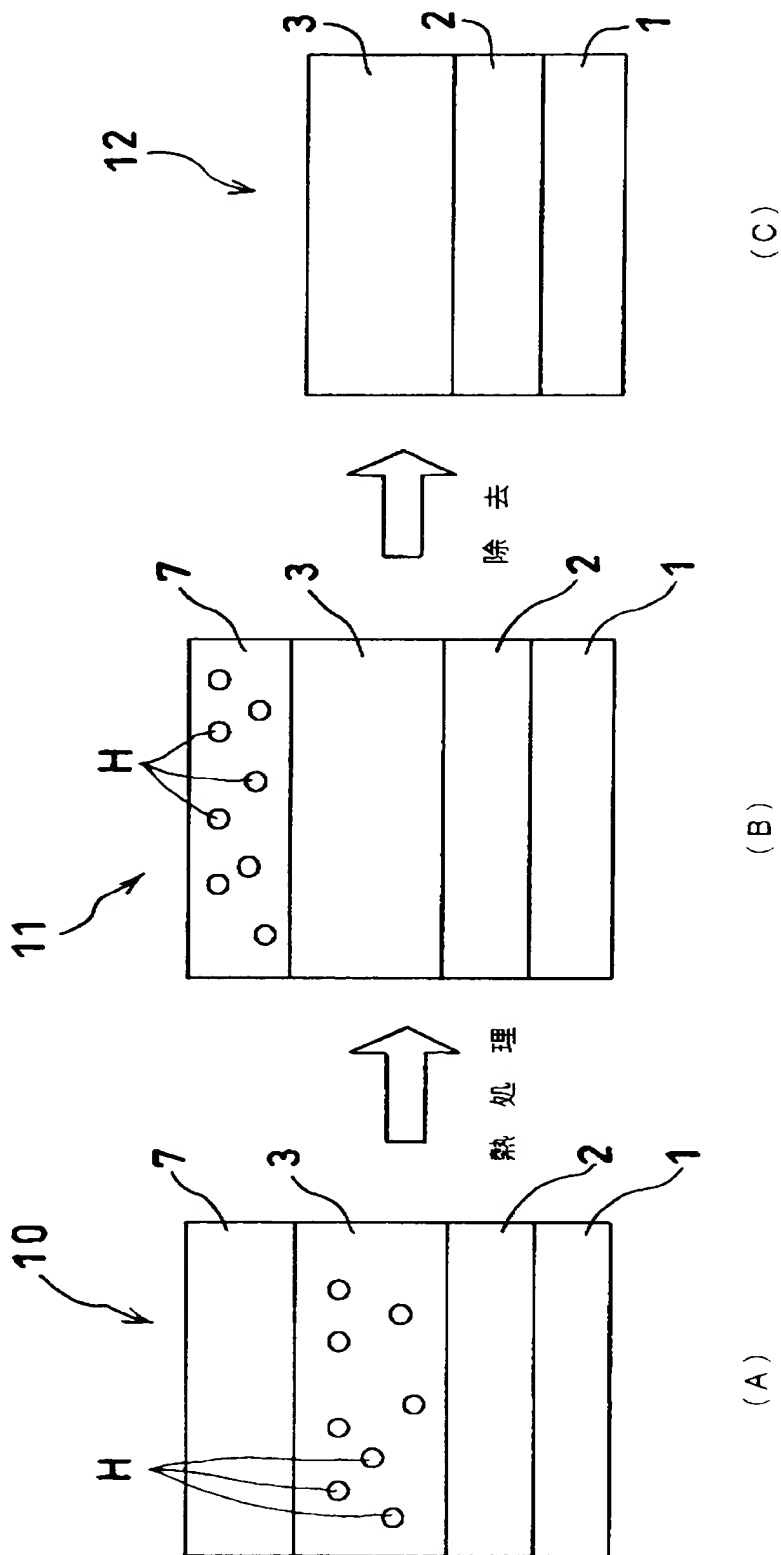
- 1     基板
- 2     バッファ層
- 3     p型層
- 7     触媒層
- 10    試料

1 1	試料
1 2	試料
2 1	基板
2 2	バッファ層
2 4	多重量子井戸 (MQW) 層
2 5	アンドープの G a N 層
2 6	p 型層
2 7	触媒層
5 0	熱処理炉
5 1	ガス導入口
5 2	リアクタチューブ
5 3	サセプタ
5 4	真空フランジ
5 5	ガス排気口
5 6	熱電対
5 7	赤外線ヒータ
2 0 0	試料
2 0 1	試料
2 0 2	ウェーハ
2 0 2	ウェーハ
2 3 1	n 型層
2 3 2	n 型層

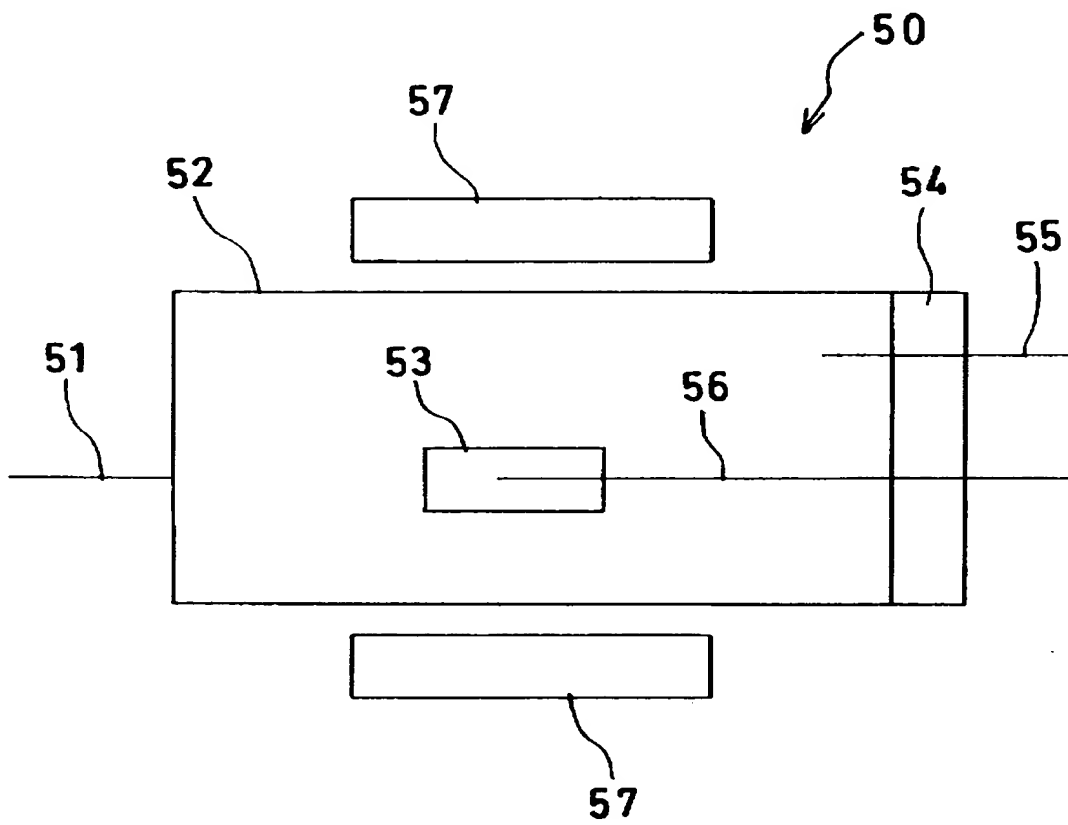
【書類名】

図面

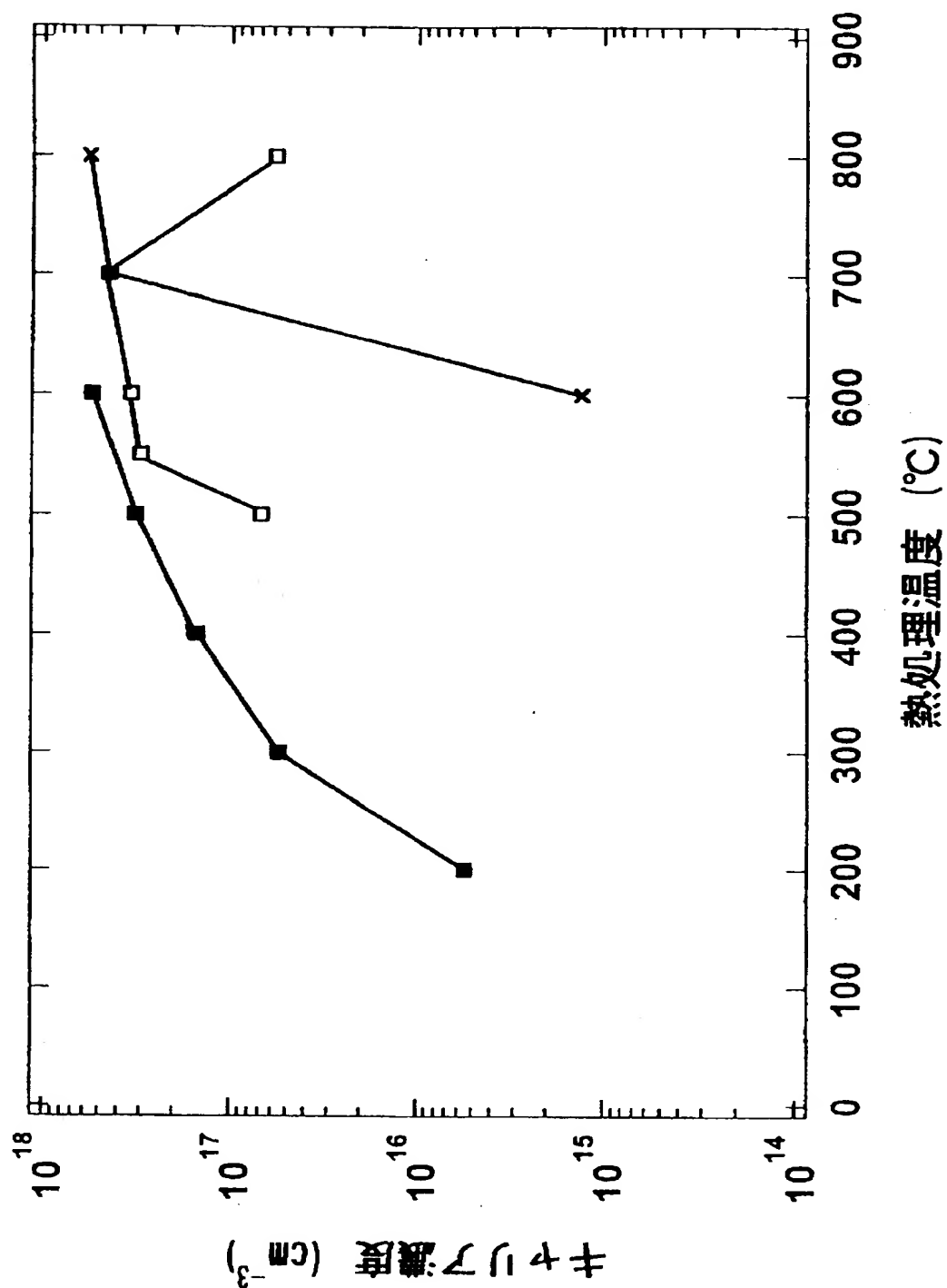
【図 1】



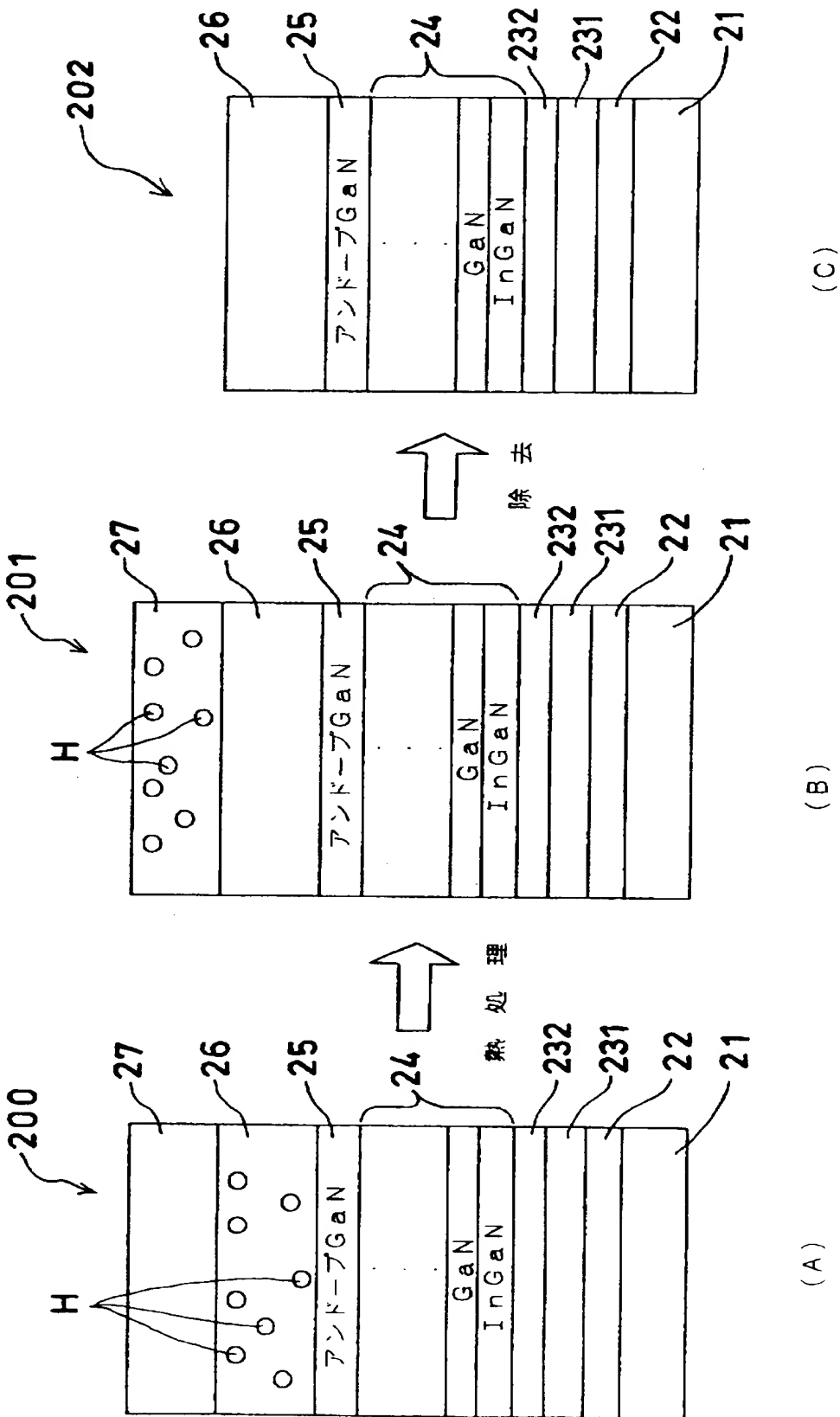
【図 2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光層の結晶の劣化を招くことなく、またコンタミネーションを生じることなく、p型の導電性を発揮させることができ、さらに低コストで作製でき、電極との良好なオーミック接触をも実現することができるようにする。

【解決手段】 この発明のp型窒化ガリウム系化合物半導体の作製方法では、p型不純物を添加した窒化ガリウム系化合物半導体層3を作製する第1の工程と、その窒化ガリウム系化合物半導体層3上に金属等からなる触媒層7を作製する第2の工程と、その触媒層7を付けた状態での窒化ガリウム系化合物半導体層3を熱処理する第3の工程とを含む、ことを特徴とする

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社



## DECLARATION

I, Atsuko Ikeda, residing at 26-2-906, Ojima 3-chome, Koto-ku, Tokyo, Japan, do hereby certify that I am conversant with the English and Japanese languages and am a competent translator thereof. I further certify that to the best of my knowledge and belief the attached English translation is a true and correct translation made by me of U.S. Provisional Patent Application No. 60/247,991 filed on November 14, 2000.

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Signed this 8th day of May, 2001

  
Atsuko Ikeda

[NAME OF DOCUMENT] Specification

[TITLE OF THE INVENTION]

Method for Producing p-Type Gallium Nitride-Based Compound Semiconductor, Method for Producing Gallium Nitride-Based Compound Semiconductor Light-Emitting Device, and Gallium Nitride-Based Compound Semiconductor Light-Emitting Device

[SCOPE OF CLAIM FOR PATENT]

[Claim 1] A method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor comprising:

a first step of producing a gallium nitride-based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity;

a second step of producing a catalyst layer comprising a metal or the like on said gallium nitride-based compound semiconductor layer; and

a third step of annealing the gallium nitride-based compound semiconductor layer in the state of being fixed with said catalyst layer.

[Claim 2] The method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor as claimed in claim 1, wherein said catalyst layer comprises a metal having a smaller heat of formation for a metal hydride compound than that of the p-type impurity.

[Claim 3] The method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor as claimed in

claim 2, wherein said catalyst layer is a monolayer or multilayer film comprising a metal, alloy or compound containing at least one element selected from the group consisting of Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Re, W, Ta, Hf, Lu, Gd, Ce, La, Ru, Mo, Zr, Y, Au, Ag, Cu, Al and Bi.

[Claim 4] The method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor as claimed in claim 2, wherein said catalyst layer is a monolayer or multilayer film comprising a metal, alloy or compound containing Ni.

[Claim 5] The method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the annealing in said third step is performed at a temperature of 200°C or more.

[Claim 6] The method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor as claimed in any one of claims 1 to 4, which comprises a fourth step of stripping the catalyst layer after said third step.

[Claim 7] The method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein said catalyst layer has a film thickness of 1 to 100 nm.

[Claim 8] A method for producing a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device having an n-type layer, a light-emitting layer and a p-type

layer each comprising a gallium nitride-based compound semiconductor, said method comprising producing said p-type layer through the following steps:

a first step of producing a gallium nitride-based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity;

a second step of producing a catalyst layer comprising a metal or the like on said gallium nitride-based compound semiconductor layer;

a third step of annealing the gallium nitride-based compound semiconductor layer in the state of being fixed with said catalyst layer; and

a fourth step of stripping said catalyst layer.

[Claim 9] The method for producing a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device as claimed in claim 8, wherein said catalyst layer comprises a metal having a smaller heat of formation for a metal hydride compound than that of the p-type impurity.

[Claim 10] The method for producing a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device as claimed in claim 9, wherein said catalyst layer is a monolayer or multilayer film comprising a metal, alloy or compound containing at least one element selected from the group consisting of Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Re, W, Ta, Hf, Lu, Gd, Ce, La, Ru, Mo, Zr, Y, Au, Ag, Cu, Al and Bi.

[Claim 11] The method for producing a gallium

nitride-based compound semiconductor light-emitting device as claimed in claim 9, wherein said catalyst layer is a monolayer or multilayer film comprising a metal, alloy or compound containing Ni.

[Claim 12] The method for producing a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device as claimed in any one of claims 8 to 11, wherein the annealing in said third step is performed at a temperature of 200°C or more.

[Claim 13] The method for producing a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device as claimed in any one of claims 8 to 11, wherein said catalyst layer has a film thickness of 1 to 100 nm.

[Claim 14] A gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device having an n-type layer, a light-emitting layer and a p-type layer each comprising a gallium nitride-based compound semiconductor, wherein said p-type layer is formed by producing a catalyst layer comprising a metal or the like on a gallium nitride-based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity, annealing the gallium nitride-based compound semiconductor layer in the state of being fixed with said catalyst layer, and stripping the catalyst layer, and the p-type impurity in the p-type layer is activated.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field to Which the Invention Belongs]

The present invention relates to a method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor, a method for producing a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device, and a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device.

[0002]

[Background Art]

In the field of gallium nitride-based compound semiconductor, it has been long difficult to form a semiconductor showing p-type conduction. The reasons therefor are considered as follows.

[0003]

That is, a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) method is generally used for growing a gallium nitride-based compound semiconductor having good crystallinity, however, in the growing apparatus of performing the crystal growth by the MOCVD method, a hydrogen gas used as a carrier gas for transporting a starting material compound onto a substrate, a hydrogen molecule generated upon decomposition of ammonia ( $\text{NH}_3$ ) used as a Group-V starting material such as nitrogen, or a

radical or atomic hydrogen is present in a high concentration. Such hydrogen is taken in inside the crystal during the growth of the crystal layer of gallium nitride-based compound semiconductor and bonds to the doped p-type impurity at the cooling from the growing temperature. The p-type impurity thus passivated by hydrogen is not activated and generate no hole, therefore, a semiconductor showing p-type conduction can be hardly formed.

[0004]

On the other hand, it has been found that the p-type impurity passivated by hydrogen in a semiconductor can be dehydrogenated and activated by a method of irradiating a low energy electron beam on Mg-doped gallium nitride (see, JP-A-2-257679) (the term "JP-A" as used herein means an "unexamined published Japanese patent application") or a method of annealing the same Mg-doped gallium nitride in an atmosphere containing no hydrogen (see, JP-A-5-183189), and thereby a semiconductor showing p-type conduction can be obtained.

[0005]

However, the method of using electron-beam irradiation has a problem in that the whole surface of a wafer cannot be uniformly treated or even if treated, the treatment takes a long period of time or a large and expensive equipment is necessary. Therefore, the annealing method

capable of homogeneously treating a sample having a wide area is considered industrially suitable for forming a p-type gallium nitride compound semiconductor. However, according to the annealing method disclosed in JP-A-5-183189, the annealing must be performed at a high temperature on the order of 700 to 900°C for ensuring a high carrier concentration. If the annealing is performed at such a high temperature, the crystal constituting the light-emitting layer is readily damaged. For example,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ), which is a ternary mixed-crystal gallium nitride-based compound semiconductor containing In, causes a spinodal decomposition and the crystal is readily damaged, as a result, a visible light-emitting device having sufficiently high light emission intensity cannot be obtained.

[0006]

JP-A-11-186605 discloses a technique where in the method of forming an electrode for a p-type gallium nitride-based compound semiconductor, Pt is formed on a layer doped with an acceptor impurity and thereafter, annealed at a temperature of 400°C or more in an atmosphere containing at least oxygen, thereby forming an electrode having good flatness. At this time, it states, not only an electrode having good flatness is formed but also the acceptor impurity (p-type impurity) contained inside the



crystal is activated.

[0007]

JP-A-11-145518 states that in a method of producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor, when Co is deposited on the surface of a gallium nitride-based compound semiconductor doped with an acceptor impurity and then annealed in an oxygen atmosphere and after the annealing, the oxidized Co-film is removed, the annealing temperature can be lowered, the damages on the thin film structure inside the crystal can be reduced, and good surface morphology can be kept.

[0008]

The methods of JP-A-11-186605 and JP-A-11-145518 above describing a technique of forming a metal thin film on the surface and using a mixed gas containing oxygen for the vapor phase atmosphere gas at the annealing to lower the annealing temperature have, however, a problem in that although the annealing temperature is surely lowered, contamination containing oxygen remains on the surface of gallium nitride-based compound semiconductor and cannot be easily removed. This contamination is generally an insulating metal oxide in many cases and inhibits the electrical contact of gallium nitride-based compound semiconductor with an electrode metal and therefore, the electrode formed on the surface is increased in the contact

resistance. Moreover, these contaminants form a solid solution with a solid constituting the crystal due to the temperature at the annealing and in many cases, enter into the inside to exist there rather than on the outermost surface and therefore, complete removal thereof is difficult.

[0009]

To cope with this, a technique of performing the annealing in an atmosphere gas containing no oxygen at a low temperature to obtain p-type conduction is disclosed in JP-A-11-177134 and JP-A-11-354458. According to this technique, a thin film of Pd as a hydrogen-occluded metal is formed on the surface of a gallium nitride-based compound semiconductor formed by adding an acceptor impurity, and then annealed in an inert gas such as nitrogen gas, whereby the p-type impurity passivated by hydrogen in a semiconductor is dehydrogenated and activated and a semiconductor showing p-type conduction can be obtained. By this technique, the deterioration of crystal and the generation of contamination containing oxygen can be surely prevented.

[0010]

[Problems to be Solved by the Invention]

However, the methods of JP-A-11-177134 and JP-A-11-354458 have a problem in that Pd is formed on the surface

and since the Pd is a noble metal, the semiconductor costs highly. Furthermore, in the case of removing Pd from the surface and newly forming an electrode, Pd is difficult to remove, therefore, a treatment with a strong acid at a high temperature or a treatment by irradiating a high-energy ray becomes necessary and this disadvantageously damages the surface of the device structure and makes it difficult to form an electrode by ohmic contact.

[0011]

The present invention has been made under these circumstances and the objects of the present invention are to provide a method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor, where exertion of p-type conduction, low-cost production and good ohmic contact with electrode can be realized without incurring deterioration of the crystal in the light-emitting layer or causing contamination or generation of damages on the device surface, to provide a method for producing a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device, and to provide a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device.

[0012]

[Means to Solve the Problems]

For attaining these objects, the invention described in claim 1 is a method for producing a p-type gallium

nitride-based compound semiconductor, comprising a first step of producing a gallium nitride-based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity, a second step of producing a catalyst layer comprising a metal or the like on the gallium nitride-based compound semiconductor layer, and a third step of annealing the gallium nitride-based compound semiconductor layer in the state of being fixed with the catalyst layer.

[0013]

The invention of claim 2 is characterized in that in addition to the constitution of the invention described in claim 1, the catalyst layer comprises a metal having a smaller heat of formation for a metal hydride compound than that of the p-type impurity.

[0014]

The invention of claim 3 is characterized in that in addition to the constitution of the invention described in claim 2, the catalyst layer is a monolayer or multilayer film comprising a metal, alloy or compound containing at least one element selected from the group consisting of Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Re, W, Ta, Hf, Lu, Gd, Ce, La, Ru, Mo, Zr, Y, Au, Ag, Cu, Al and Bi.

[0015]

The invention of claim 4 is characterized in that in addition to the constitution of the invention described in

claim 2, the catalyst layer is a monolayer or multilayer film comprising a metal, alloy or compound containing Ni.

[0016]

The invention of claim 5 is characterized in that in addition to the constitution of the invention described in any one of claims 1 to 4, the annealing in the third step is performed at a temperature of 200°C or more.

[0017]

The invention of claim 6 is characterized in that in addition to the constitution of the invention described in any one of claims 1 to 4, a fourth step of stripping the catalyst layer is provided after the third step.

[0018]

The invention of claim 7 is characterized in that in addition to the constitution of the invention described in any one of claims 1 to 4, the catalyst layer has a film thickness of 1 to 100 nm.

[0019]

The invention of claim 8 is a method for producing a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device having an n-type layer, a light-emitting layer and a p-type layer each comprising a gallium nitride-based compound semiconductor, the method comprising producing the p-type layer through a first step of producing a gallium nitride-based compound semiconductor layer doped with a p-

type impurity, a second step of producing a catalyst layer comprising a metal or the like on the gallium nitride-based compound semiconductor layer, a third step of annealing the gallium nitride-based compound semiconductor layer in the state of being fixed with the catalyst layer, and a fourth step of stripping the catalyst layer.

[0020]

The invention of claim 9 is characterized in that in addition to the constituent of the invention described in claim 8, the catalyst layer comprises a metal having a smaller heat of formation for a metal hydride compound than that of the p-type impurity.

[0021]

The invention of claim 10 is characterized in that in addition to the constituent of the invention in claim 9, the catalyst layer is a monolayer or multilayer film comprising a metal, alloy or compound containing at least one element selected from the group consisting of Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Re, W, Ta, Hf, Lu, Gd, Ce, La, Ru, Mo, Zr, Y, Au, Ag, Cu, Al and Bi.

[0022]

The invention of claim 11 is characterized in that in addition to the constituent of the invention described in claim 9, the catalyst layer is a monolayer or multilayer film comprising a metal, alloy or compound containing Ni.

[0023]

The invention of claim 12 is characterized in that in addition to the constituent of the invention described in any one of claims 8 to 11, the annealing in the third step is performed at a temperature of 200°C or more.

[0024]

The invention of claim 13 is characterized in that in addition to the constituent of the invention described in any one of claims 8 to 11, the catalyst layer has a film thickness of 1 to 100 nm.

[0025]

The invention of claim 14 is a gallium nitride-based compound semiconductor light-emitting device having an n-type layer, a light-emitting layer and a p-type layer each comprising a gallium nitride-based compound semiconductor, wherein the p-type layer is formed by producing a catalyst layer comprising a metal or the like on a gallium nitride-based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity, annealing the gallium nitride-based compound semiconductor layer in the state of being fixed with the catalyst layer, and stripping the catalyst layer, and the p-type impurity in the p-type layer is activated.

[0026]

[Mode for Carrying Out the Invention]

Fig. 1 is a view for explaining the procedure in the

method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor of the present invention. Describing the method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor of the present invention using this figure, as shown in Fig. 1(A), a buffer layer 2 comprising GaN, a p-type layer 3 comprising a GaN doped with Mg and a catalyst layer 7 comprising Ni are formed on a substrate 1 comprising sapphire to construct a multilayer structure (sample) 10. Sample 10 thus obtained is annealed at 300°C for 10 minutes. By this annealing, hydrogen bonded to Mg in the p-type layer 3 migrates and as shown in Fig. 1(B), bonds to Ni in the catalyst layer 7. The resulting Sample 11 is impregnated with hydrochloric acid to remove the catalyst layer 7, thereby forming Sample 12 shown in Fig. 1(C). In the p-type layer 3 of this Sample 12, Mg passivated by bonding to hydrogen at the step of Sample 10 is activated to increase the carrier concentration, so that the p-type layer 3 can fully exert the p-type function.

[0027]

This production method is described in greater detail below. First of all, a substrate 1 was introduced into a quartz-made reaction furnace provided within an RF coil of an induction heating-type heater. The substrate 1 was placed on a carbon-made susceptor for heating. After the introduction of sample, the reaction furnace was vacuumized



to discharge the air and a nitrogen gas was flown therethrough to purge the inside of the reactor.

[0028]

After the nitrogen gas was flown over 10 minutes, the induction heating-type heater was actuated to elevate the substrate temperature to  $1,170^{\circ}\text{C}$  over 10 minutes. The substrate was kept at a temperature of  $1,170^{\circ}\text{C}$  and in this state, left standing for 9 minutes while flowing a hydrogen gas and a nitrogen gas to perform a thermal cleaning of the substrate surface.

[0029]

During the thermal cleaning, a hydrogen carrier gas was flown through pipes of containers (bubblers) containing trimethyl gallium (TMG) or cyclopentadienyl magnesium ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) as starting materials to initiate bubbling. Here, the pipes were connected to a reaction furnace. Each bubbler was adjusted to a constant temperature using a thermobath for the temperature adjustment. The starting material gases generated by the bubbling each was flown together with the carrier gas into a pipe connected to a deharmarizing system and discharged outside the system through the deharmarizing system.

[0030]

After the completion of thermal cleaning, the induction heating-type heater was controlled to lower the

temperature of the substrate 1 to 510°C and the valve for the carrier gas comprising nitrogen was changed over to start feeding of nitrogen into the reaction furnace. Ten minutes after that, the valve of the pipe for TMG and the valve of the pipe for ammonia were changed over to feed TMG and ammonia into the reaction furnace, thereby forming a buffer layer 2 comprising GaN on the substrate. The buffer layer 2 was grown over about 10 minutes and thereafter, the valve of the pipe for TMG was changed over to stop feeding of TMG and finish the growth of the buffer 2.

[0031]

After the formation of buffer layer 2, the temperature of the substrate 1 was elevated to 1,060°C. During the elevation of temperature, an ammonia gas was flown into the reaction furnace in addition to the nitrogen and hydrogen carrier gases, so as to prevent the buffer layer 2 from sublimating. After confirming that the temperature was stabilized at 1,060°C, the valves of pipes for TMG and Cp<sub>2</sub>Mg were changed over to feed a gas containing these starting material gases into the reaction furnace, thereby growing a p-type layer 3 comprising an Mg-doped GaN on the buffer layer 2.

[0032]

The p-type layer was grown over about 2 hours and thereafter, the valves of pipes for TMG and Cp<sub>2</sub>Mg were

changed over to stop feeding the starting materials into the reaction furnace and finish the growth.

[0033]

After the completion of growth of the p-type layer 3, the induction heating-type heater was controlled to lower the temperature of the substrate 1 to room temperature over 20 minutes. During the lowering of temperature, the atmosphere inside the reaction furnace was composed of ammonia, nitrogen and hydrogen similarly to the atmosphere during the growth but after confirming that the temperature of the substrate 1 was lowered to 300°C, the feeding of ammonia and hydrogen was stopped. Thereafter, the substrate temperature was lowered to room temperature while flowing a nitrogen gas and then the sample was taken out into atmosphere.

[0034]

Subsequently, an Ni thin film as a catalyst layer 7 was formed on the surface of the obtained sample by vapor deposition.

[0035]

First of all, the sample was cleaned. After ultrasonic cleaning in acetone for 10 minutes, the sample was transferred into an ion-exchanged water and water-washed for 3 minutes while overflowing water. Thereafter, the sample was placed in hydrochloric acid poured into a beaker,

left standing as it is for 10 minutes and then, again water-washed for 3 minutes in the beaker while overflowing water.

[0036]

The sample of which surface was thus washed was fixed in a vacuum evaporator. The sample was placed on a fixture such that the sample surface faced downward and then, a small amount of Ni material was placed on a tungsten-made boat for resistance heating disposed under the fixture. Thereafter, the bell jar was closed and the inside was decompressed to  $3 \times 10^{-6}$  Torr using an oil rotary pump and an oil diffusion pump.

[0037]

After confirming the degree of vacuum, a current was passed to the boat for resistance heating while observing the boat through a window for inspecting the inside of bell jar and after confirming that the Ni material was completely dissolved, the shutter intercepting the boat from the sample was opened. Thereafter, the current value was elevated while monitoring the film formation rate by a quartz plate-type film thickness meter and when the catalyst layer 7 comprising an Ni thin film reached a film thickness of 10 nm, the shutter was again closed.

[0038]

After the completion of vapor deposition, the sample

was left standing for about 15 minutes to allow the boat to cool, the bell jar was then released and the sample was taken out therefrom.

[0039]

Through these steps, a sample 10 composed of a substrate 1, a buffer layer 2 having a film thickness of 20 nm, a p-type layer 3 comprising GaN doped with  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  of Mg and having a film thickness of 2  $\mu\text{m}$ , and a catalyst layer 7 comprising an Ni thin film, was fabricated.

[0040]

Subsequently, the sample 10 was annealed as follows to manufacture a sample 11 having a p-type layer 3 capable of exerting electrical conductivity.

[0041]

Fig. 2 is a plan view schematically showing an annealing furnace for use in the annealing of Sample 10. The annealing furnace 50 is an infrared gold furnace designed so that a carbon-made susceptor 53 can be disposed inside a quartz-made reactor tube 52 into which various gases can be flown through a gas inlet 51. The annealing furnace 50 has a vacuum pump (not shown) connected through a vacuum flange 54 and a gas outlet 55, and the inside of the reactor tube 52 can be vacuumized. Into the inside of the carbon-made susceptor 53, a thermocouple 56 for monitoring the temperature can be inserted and based on a

signal from the thermocouple 56, the power of the infrared heater 57 and the temperature of Sample 10 can be controlled.

[0042]

Using the annealing furnace 50, Sample 10 was annealed as follows.

[0043]

At first, the susceptor 53 was taken out outside, Sample 10 was placed thereon and again inserted into the reaction tube 52, and the vacuum flange 54 was fixed. Thereafter, the inside of the reactor tube 52 was vacuumized by a vacuum pump and purged with a nitrogen gas as an atmosphere gas for use in the annealing. After repeating this operation 3 times, the inside of the reactor tube 52 was returned to an atmospheric pressure, and the atmosphere gas was flown into the inside of the reactor tube 52 at a flow rate of 0.5 sccm for 5 minutes.

[0044]

After the atmosphere gas was flown for 5 minutes, the infrared heater 57 was turned on to elevate the temperature of Sample 10. While still flowing the atmosphere gas at the above-described flow rate, the temperature of Sample 10 was elevated to 300°C over 8 minutes and after keeping the sample at 300°C for 10 minutes, the current of the infrared heater 57 was set to 0 to stop the heating of Sample 10. At

the same time, a nitrogen gas as the atmosphere gas was charged over to a cooling gas comprising only nitrogen and the cooling gas was flown at a flow rate of 40 sccm. In this state, the temperature of the sample was lowered to room temperature over 15 minutes.

[0045]

After confirming that the susceptor 53 was at room temperature, the inside of reactor tube 52 was vacuumized by a vacuum pump and purged with a nitrogen gas, then the vacuum flange 54 was released, the susceptor 53 was taken out outside, and Sample 11 after the annealing was recovered.

[0046]

Thereafter, Sample 11 was impregnated with hydrochloric acid adjusted to room temperature for 10 minutes so as to remove the catalyst layer 7 comprising Ni formed on the sample surface. By this treatment, the Ni thin film formed on the surface was dissolved, as a result, Sample 12 was obtained. The surface of the sample 12 lost the metal color and restored the colorless and transparent color inherent in GaN.

[0047]

Subsequently, the carrier concentration of the p-type layer 3 comprising an Mg-doped GaN of Sample 12 resultant from the annealing above was measured. The measurement of

carrier concentration was performed as follows using the Hall effect measurement of the Van der Pauw method.

[0048]

The sample cut into a 7-mm square was impregnated with acetone in a beaker under application of an ultrasonic wave, impregnated with hydrochloric acid for 10 minutes and then washed with running water for 3 minutes. Thereafter, a circular electrode comprising Ni and having a diameter of 0.5 mm and a film thickness of 3,000 Å was formed at four corners of the sample by vapor deposition using a metal mask. In order to form ohmic contact between each electrode and the sample, the sample was annealed at 450°C for 10 minutes in an argon atmosphere.

[0049]

The Hall effect measurement was performed by passing a current of 10  $\mu$ A to the sample in a magnetic field of 3,000 G. The contact properties of the electrode showed ohmic properties and this reveals that the measurement was exactly performed. As a result of this measurement, it was found that the Mg-doped GaN layer 3 showed p-type conduction and the carrier concentration was  $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

[0050]

Sample 12 was produced by performing the annealing at a temperature of 300°C in a nitrogen gas atmosphere for allowing the p-type layer 3 after the formation of catalyst



layer 7 to exhibit electrical conductivity. Here, in order to understand the relationship between the annealing temperature and the carrier concentration, samples were produced under the same conditions except for setting the annealing temperature not only at 300°C but also at 200°C, 400°C, 500°C or 600°C, and the carrier concentration of the p-type layer 3 of each sample was measured. Fig. 3 shows the measurement results, where the carrier concentrations are plotted by the mark ■.

[0051]

(Comparative Example 1)

[0052]

In the same manner as in the first embodiment, a sample was produced by forming a GaN layer as a buffer layer on a sapphire substrate and stacking thereon an Mg-doped GaN layer. This sample was annealed using the same annealing furnace 50 as used in the first embodiment. The annealing was performed at 300°C for 10 minutes in a nitrogen gas atmosphere in the same manner as in the first embodiment except that in Comparative Example 1, a catalyst layer was not formed on the sample surface.

[0053]

The thus annealed sample was measured on the carrier concentration of the Mg-doped GaN layer in the same manner as in the first embodiment. The Mg-doped GaN layer (p-type

layer) showed high resistance and therefore, the carrier concentration thereof could not be measured. This is considered because Mg in the p-type layer is inactivated by bonding to hydrogen.

[0054]

Also, samples were produced under the same conditions except for elevating the annealing temperature to 600°C, 700°C or 800°C, and the carrier concentration of the p-type layer of each sample was measured. Fig. 3 shows the measurement results, where the carrier concentrations are plotted by the mark X.

[0055]

(Comparative Example 2)

[0056]

In the same manner as in the first embodiment, a sample was produced by forming a GaN layer as a buffer layer on a sapphire substrate, stacking thereon an Mg-doped GaN layer and further forming thereon a catalyst layer of Ni thin film. This sample was annealed using the same annealing furnace 50 as used in the first embodiment. The annealing of this sample was performed at 500°C for 10 minutes in the same manner as in the first embodiment except that in Comparative Example 2, a nitrogen gas containing 10% of oxygen was used as the atmosphere gas at the annealing.

[0057]

The thus annealed sample was measured on the carrier concentration of the Mg-doped GaN layer in the same manner as in the first embodiment. In Comparative Example 2, a catalyst layer of Ni thin film was formed and annealing was applied, therefore, the Mg-doped GaN layer showed electrical conductivity and the carrier concentration was  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . The carrier concentration was almost equal to that in the first embodiment, however, when the outermost surface of the GaN layer (p-type layer) was observed by AES (Auger electron spectrometry), it was found that Ni oxide or Ga oxide was present on the surface of the GaN layer due to contamination generated upon annealing and the morphology and the contact property were damaged.

[0058]

Also, samples were produced under the same conditions except for elevating the annealing temperature to 550°C, 600°C, 700°C or 800°C, and the carrier concentration of the p-type layer of each sample was measured. Fig. 3 shows the measurement results, where the carrier concentrations are plotted by the mark  $\square$ .

[0059]

As seen from Fig. 3, in the samples (mark  $\blacksquare$ ) produced according to the method of the present invention, the p-type layer 3 exhibits a sufficiently high carrier

concentration even by annealing at a temperature as low as 300°C. This is attributable to the fact that, as described above, an Ni thin film is used as a catalyst layer 7 and hydrogen is bonded to Ni in the catalyst layer 7, so that Mg in the p-type layer 3 is activated.

[0060]

On the other hand, in Comparative Example 1 (mark X), a catalyst layer is not used and therefore, the acceptor impurity (Mg in this case) remains bonding to hydrogen, as a result, a sufficiently high carrier concentration can be obtained only at a high temperature of 700°C. With a temperature in the region higher than that, the thermal decomposition of the gallium nitride-based compound semiconductor is accelerated to cause splitting off of the Group V element in the crystal. From the defects after the splitting off of Group V element, an electron is produced and therefore, a phenomenon that the carrier concentration decreases occurs as in the case of the carrier concentration at 800°C. Accordingly, annealing for a long period of time at a temperature of 700°C or more is not preferred. The annealing is optimally performed at a temperature of 200 to 600°C and in order to attain sufficiently high activity of the acceptor impurity, the annealing is preferably performed at a temperature of 300°C or more.

[0061]

In Comparative Example 2 (mark  $\square$ ), a catalyst of Ni thin film is used but since oxygen is contained in the atmosphere gas, despite a sufficiently high carrier concentration, Ni oxide or Ga oxide is present on the surface of the p-type layer due to generation of contamination and therefore, the morphology and the contact property are damaged.

[0062]

As such, according to the method of the present invention, since a desired carrier concentration can be obtained even by annealing at a low temperature, the crystal in the light-emitting layer is not damaged and also, since the annealing is performed in a nitrogen gas atmosphere, contamination does not occur.

[0063]

Furthermore, since the metal constituting the catalyst layer 7 is not necessary to be a noble metal such as Pd, the cost can also be reduced.

[0064]

For removing the layer comprising a noble metal such as Pd, a treatment with a strong acid at a high temperature or a treatment by the irradiation of a high energy ray is necessary, as a result, the surface after the removal becomes coarse to give damages, however, since Ni or the

like is used, the catalyst layer can be swiftly removed without causing any damage on the surface and accordingly, good ohmic contact can be realized with an electrode which is afterward formed on the surface.

[0065]

In the first embodiment, the film thickness of the catalyst layer 7 formed on the p-type layer 3 is preferably on the order of 1 to 100 nm. For bonding hydrogen atoms diffusing from the crystal of p-type layer 3, the constituent material of the catalyst layer is sufficient if it is present in an amount of this range. If the catalyst layer 7 is excessively thick, the hydrogen atom cannot be eliminated from the catalyst layer into the vapor phase and a phenomenon of the hydrogen atoms again diffusing within the crystal may occur. The numerals of the film thickness set forth here are an optimal value found by the present inventors through an experiment by taking account of such a phenomenon.

[0066]

The second embodiment of the present invention is described below by referring to Fig. 4.

[0067]

Fig. 4 is a view for explaining the method for producing a semiconductor light-emitting device (semiconductor light-emitting diode) constituted using the

p-type gallium nitride-based compound semiconductor produced according to the method of the present invention.

[0068]

In the second embodiment, a buffer layer 22 comprising AlN, an n-type layer 231 comprising an undoped GaN, an n-type layer 232 comprising an Si-doped AlGa<sub>N</sub>, multiquantum well (MQW) layer 24 comprising an InGa<sub>N</sub> layer and a Ga<sub>N</sub> layer, an undoped Ga<sub>N</sub> layer 25, and a p-type layer 26 comprising an Mg-doped AlGa<sub>N</sub> were stacked in sequence on a substrate 21 comprising sapphire using the MOCVD method to produce a wafer having a multilayer structure for a semiconductor light-emitting device.

[0069]

On this wafer having a multilayer structure, a catalyst layer 27 comprising Co and having a film thickness of 1 nm was formed by a resistance heating method in the same manner as in the first embodiment using the same vapor deposition machine as used in the first embodiment to produce Sample 200 (see, Fig. 4(A)). This sample was annealed at 400°C for 5 minutes in a vacuum at a pressure of  $3 \times 10^{-3}$  Torr in the same manner as in the first embodiment using the same annealing furnace 50 as used in the first embodiment. As such, Sample 201 was produced (see, Fig. 4(B)). Thereafter, the catalyst layer 27 comprising Co was removed in the same manner as in the first embodiment to

produce Sample (wafer) 202 having a p-type layer 26 as the outermost surface (see, Fig. 4(C)).

[0070]

The carrier concentration of the p-type layer 26 as the outermost surface of the annealed wafer 202 was measured in the same manner as in the first embodiment and it was found that the carrier concentration was about  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and a p-type conduction was exhibited. More specifically, similarly to the first embodiment, hydrogen bonded with Mg in the p-type layer 26 migrated to the catalyst layer 27 by the annealing and bonded with Co in the catalyst 27, as a result, Mg in p-type layer 26, which had been inactivated by bonding with hydrogen, was activated and enabled to freely migrate and the carrier concentration in the p-type layer 26 was elevated.

[0071]

On the wafer 202 after the completion of annealing, a bonding pad having a structure such that titanium and gold were stacked, and a transparent electrode having a structure such that gold and nickel oxide were stacked were formed in sequence from the surface side of the p-type electrode 26 by a known photolithography to produce a p-side electrode.

[0072]

Thereafter, the wafer 202 was dry-etched to expose the



n-type layer 231 in the portion of forming an n-side electrode and on the exposed portion, an n-side electrode comprising titanium was produced.

[0073]

The wafer on which p-side and n-side electrodes were formed as such was subjected to a treatment of grinding and polishing the back surface of the substrate 21 to provide a mirror surface. Thereafter, the wafer was cut into 350- $\mu$ m square chips and the square chip was placed on a lead frame such that the electrodes came upward, and bonded to a lead frame through a gold line to fabricate a semiconductor light-emitting diode.

[0074]

A forward current was passed between the p-side electrode and the n-side electrode of the thus-fabricated light-emitting diode, as a result, the forward voltage at a current of 20 mA was 3.6 V. The light emission was observed through the p-side transparent electrode, as a result, the emission wavelength was 465 nm and the emission power output was 3 cd.

[0075]

(Comparative Example 3)

[0076]

A wafer having a multilayer structure was produced by the MOCVD method in the same manner as in the second

embodiment. In the same manner as in the second embodiment, a Co thin film was formed on the surface, then the wafer was annealed for 10 minutes in a nitrogen gas atmosphere to activate Mg in the AlGaIn layer and at the same time, the Co thin film was removed to produce a p-type layer comprising AlGaIn.

[0077]

The carrier concentration of the p-type layer as the outermost surface of the annealed wafer was measured in the same manner as in the first embodiment and it was found that the conduction type was p-type and the carrier concentration was about  $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

[0078]

On the wafer after the completion of annealing, a p-side electrode and an n-side electrode were produced in the same manner as in the second embodiment. Using this wafer, a light-emitting diode fabricated in the same manner as in the second embodiment.

[0079]

A forward current was passed between the p-side electrode and the n-side electrode of the thus-fabricated light-emitting diode, as a result, the forward voltage at a current of 20 mA was 5.2 V. The light emission was observed through the p-side transparent electrode, as a result, the emission wavelength and the emission power output were

almost the same as those in the second embodiment.

[0080]

As such, there was no difference in the emission power output of the light-emitting diode between the second embodiment and Comparative Example 3 but a great difference was present in the forward voltage at a current of 20 mA. This is considered to occur because in Comparative Example 3, the annealing was performed in a nitrogen gas atmosphere containing oxygen and therefore, Co oxide or Ga oxide as contamination was generated on the outermost surface of the p-type layer to change the morphology and the contact property for the worse, as a result, the contact resistance of the p-side electrode was elevated.

[0081]

(Comparative Example 4)

[0082]

A wafer was fabricated almost in the same manner as in the second embodiment except that in the second embodiment, a Co-layer was formed on a p-type layer 26 comprising an Mg-doped AlGa<sub>N</sub>, whereas in Comparative Example 4, Pd was used in place of Co and the Pd layer was removed using the boiling in aqua regia. The carrier concentration of the p-type layer comprising AlGa<sub>N</sub> as the outermost layer of this wafer was about  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

[0083]

On this wafer, a p-side electrode and an n-side electrode were produced in the same manner as in the second embodiment to fabricate a light-emitting diode.

[0084]

A forward current was passed between the p-side electrode and the n-side electrode of the thus-fabricated light-emitting diode, as a result, the forward voltage at a current of 20 mA was 6.0 V. The light emission was observed through the p-side transparent electrode, as a result, the emission wavelength and the emission power output were almost the same as those in the second embodiment.

[0085]

Similarly to Comparative Example 3, there was no difference in the emission power output of the light-emitting diode between the second embodiment and Comparative Example 4 but a great difference was present in the forward voltage at a current of 20 mA. This is considered to occur because in Comparative Example 4, the Pd layer was removed by the boiling in aqua regia and therefore, the outermost layer of the p-type layer became coarse and damaged.

[0086]

In the description above, the gallium nitride-based compound semiconductor is a Group III-V compound semi-

conductor based on GaN, where a part of Ga is displaced by a Group III element such as B, In or Al and a part of N is displaced by a Group V element such as As or P. One example is a six-component gallium nitride-based compound semiconductor represented by formula:  $(Al_xB_yIn_zGa_{1-x-y-z})N_{1-i-j}P_iAs_j$  (wherein  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq j \leq 1$ ,  $0 \leq i \leq 1$ ).

[0087]

In the first embodiment, the annealing was performed in a nitrogen gas atmosphere but the annealing may be performed in another inert gas, for example, in a rare gas such as Ar. Also, in the second embodiment, the annealing was performed in a vacuum of  $3 \times 10^{-3}$  Torr but the pressure may be sufficient if it is a pressure on the order of not allowing oxidation to proceed and the pressure value is not particularly limited.

[0088]

Furthermore, the catalyst layer was formed using Ni or Co but the present invention is not limited thereto and the metal which can be used as a catalyst layer may be sufficient if it is a metal having a smaller heat of formation for a metal hydride compound than that of the p-type impurity. Examples thereof include Fe, Mn, Cr, V, Ti, Re, W, Ta, Hf, Lu, Gd, Ce, La, Ru, Mo, Zr, Y, Au, Ag, Cu, Al and Bi. These metals are known to have a bonding energy with hydrogen larger than that of a p-type impurity such as

Mg. By utilizing a catalyst layer comprising a material having such properties, the hydrogen atom of which bonding with the p-type impurity is cut at the annealing migrates in the crystal, contacts with the catalyst layer formed on the surface and more preferentially bonds with a metal constituting the catalyst layer. Accordingly, the hydrogen in the crystal can be more effectively removed.

[0089]

The catalyst layer was constituted as a monolayer film comprising one metal but the catalyst layer may also be constituted as a multilayer film comprising one metal or an alloy or a compound of two or more metals.

[0090]

[Effects of the Invention]

As described in the foregoing pages, according to the present invention, a catalyst layer comprising a metal having a smaller heat of formation for the metal hydride compound than that of the p-type impurity is formed on a gallium nitride-based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity and the catalyst layer is annealed, so that hydrogen bonded with the p-type impurity bonds with a metal in the catalyst layer. Therefore, the p-type impurity inactivated by hydrogen is activated and freely migrates to elevate the carrier concentration, as a result, the gallium nitride-based compound semiconductor layer

doped with the p-type impurity can fully exert the p-type function.

[0091]

A desired carrier concentration can be obtained even by annealing at a low temperature and therefore, deterioration does not occur in the crystal of the light-emitting layer. Furthermore, contamination is also not generated and accordingly, when a light-emitting device is fabricated, good contact properties can be kept between the p-type gallium nitride-based compound semiconductor layer and the electrode and in turn the properties as a light-emitting device can be improved.

[0092]

In addition, it is not necessary to use a noble metal such as Pd as the metal constituting the catalyst layer and therefore, the cost can be reduced.

[0093]

For removing the layer comprising a noble metal such as Pd, a treatment with a strong acid at a high temperature or a treatment by the irradiation of a high energy ray is necessary, as a result, the surface after the removal becomes coarse to give damages. However, since Ni or the like is used, the catalyst layer can be swiftly removed without causing any damage on the surface and accordingly, good ohmic contact can be realized with an electrode which

is afterward formed on the surface, as a result, the properties of the light-emitting device can be improved.

[0094]

The film thickness of the catalyst layer is from 1 to 100 nm, so that hydrogen atoms diffusing from the crystal in the gallium nitride-based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity can be satisfactorily captured and at the same time, a phenomenon that the hydrogen atom does not split off from the catalyst layer into the vapor phase but diffuses again within the crystal, which occurs in the case of a catalyst layer having an excessively large thick, can be prevented, as a result, the gallium nitride-based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity can be converted into a p-type layer without fail.

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

[Fig. 1]

Fig. 1 is a view for explaining the procedure in the method for producing a gallium nitride-based compound semiconductor of the present invention.

[Fig. 2]

Fig. 2 is a plan view schematically showing the annealing furnace for use in the annealing of a sample.

[Fig. 3]

Fig. 3 is a graph showing the relationship between the annealing temperature and the carrier concentration.



[Fig. 4]

Fig. 4 is a view for explaining the method for producing a semiconductor light-emitting device constituted using the p-type gallium nitride-based compound semiconductor produced according to the method of the present invention.

[Description of Reference Numerals]

- 1 substrate
- 2 buffer layer
- 3 p-type layer
- 7 catalyst layer
- 10 sample
- 11 sample
- 12 sample
- 21 substrate
- 22 buffer layer
- 24 multiquantum well
- 25 undoped GaN layer
- 26 p-type layer
- 27 catalyst layer
- 50 annealing furnace
- 51 gas inlet
- 52 reactor tube
- 53 susceptor
- 54 vacuum flange

55 gas outlet  
56 thermocouple  
57 infrared heater  
200 sample  
201 sample  
202 wafer  
202 wafer  
231 n-type layer  
232 n-type layer

[NAME OF DOCUMENT] Abstract

[SUMMARY]

[PROBLEM TO BE SOLVED]

To realize the exertion of p-type conduction without incurring deterioration of crystal in the light-emitting layer or generating contamination, the production at a low cost and good ohmic contact with an electrode.

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

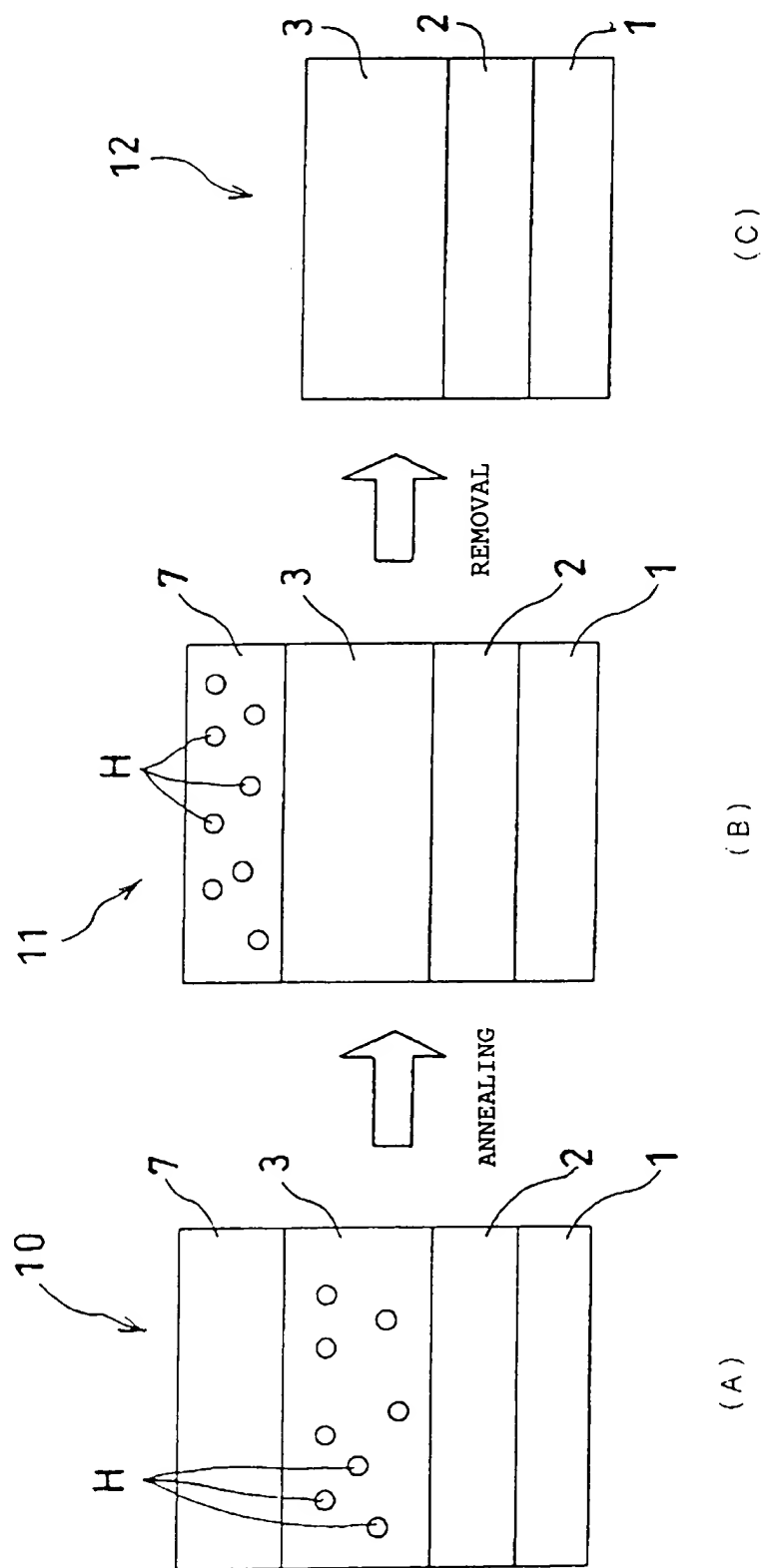
The method for producing a p-type gallium nitride-based compound semiconductor of the present invention is characterized by comprising a first step of producing a gallium nitride-based compound semiconductor layer 3 doped with a p-type impurity, a second step of producing a catalyst layer 7 comprising a metal or the like on the gallium nitride-based compound semiconductor layer 3, and a third step of annealing the gallium nitride-based compound semiconductor layer 3 in the state of being fixed with the catalyst layer 7.

[SELECTED DRAWING] Fig. 1

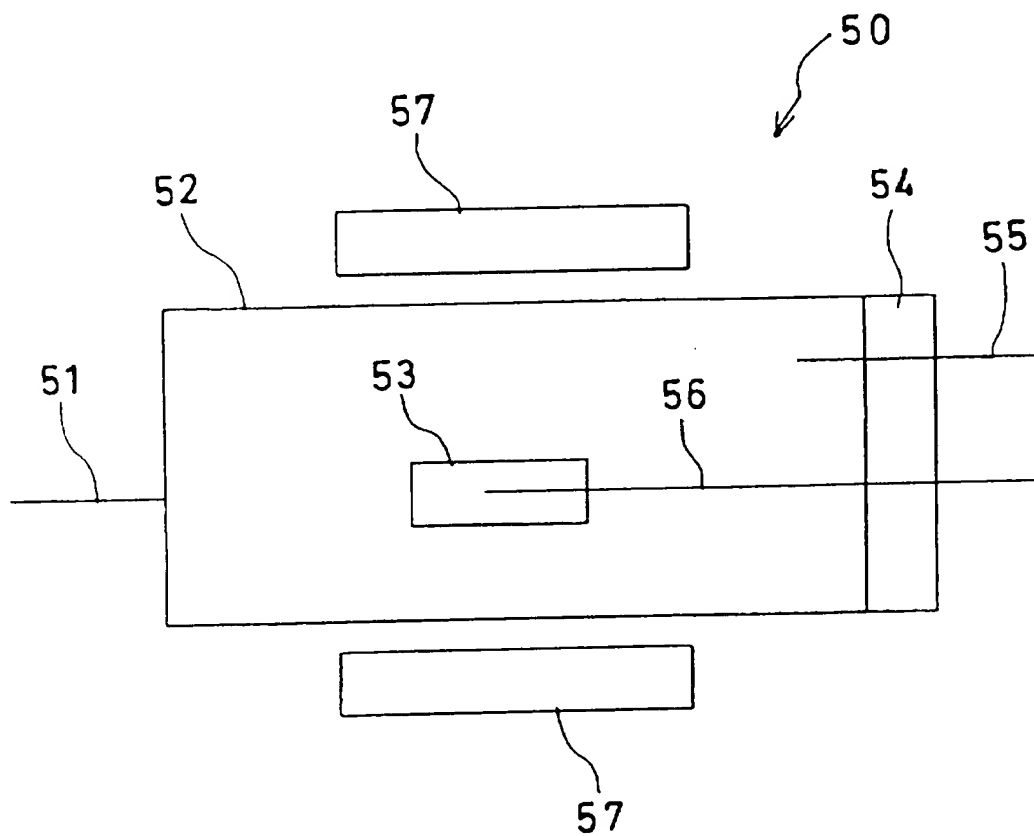
[Name of Document]

Drawing

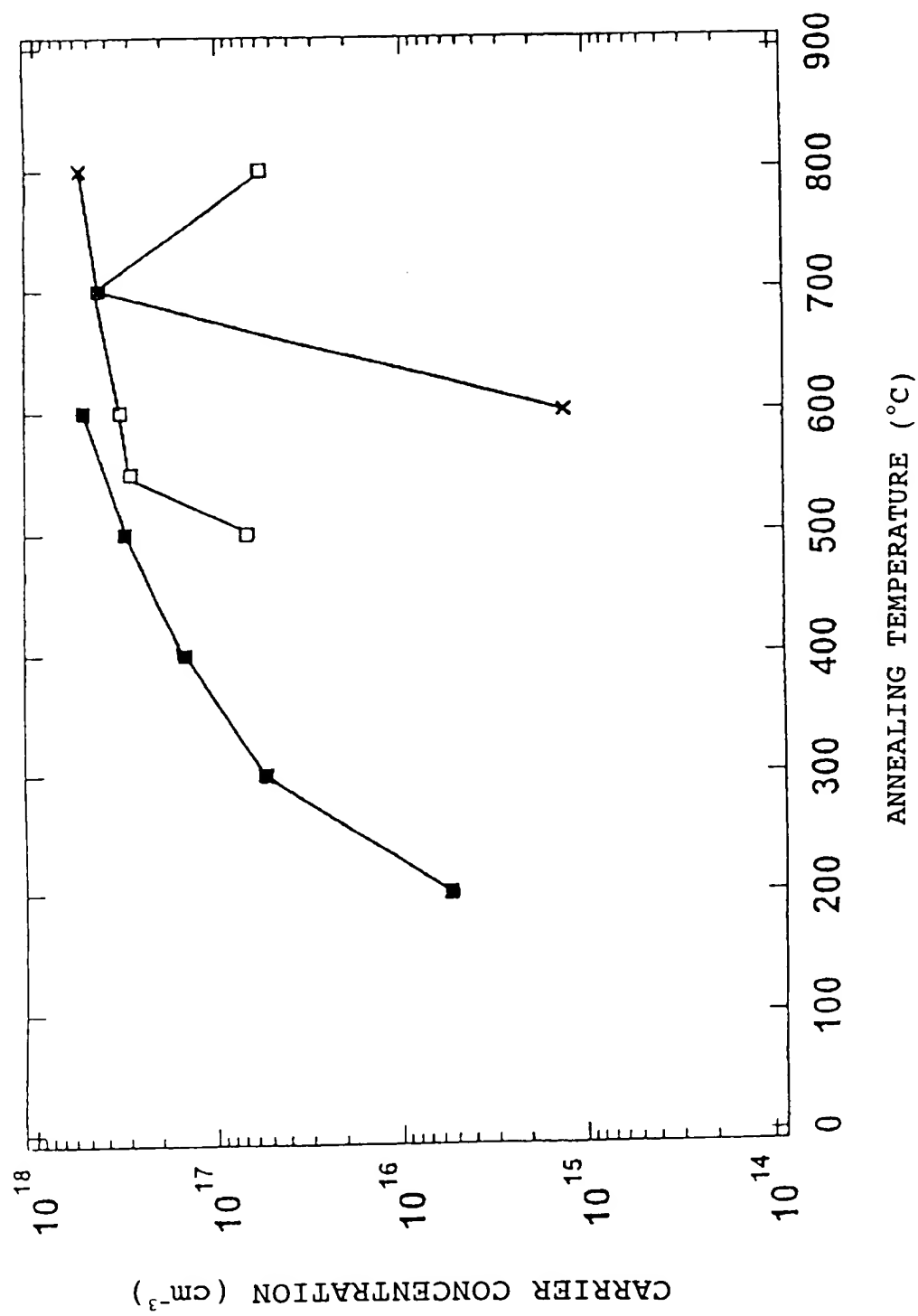
[Fig. 1]



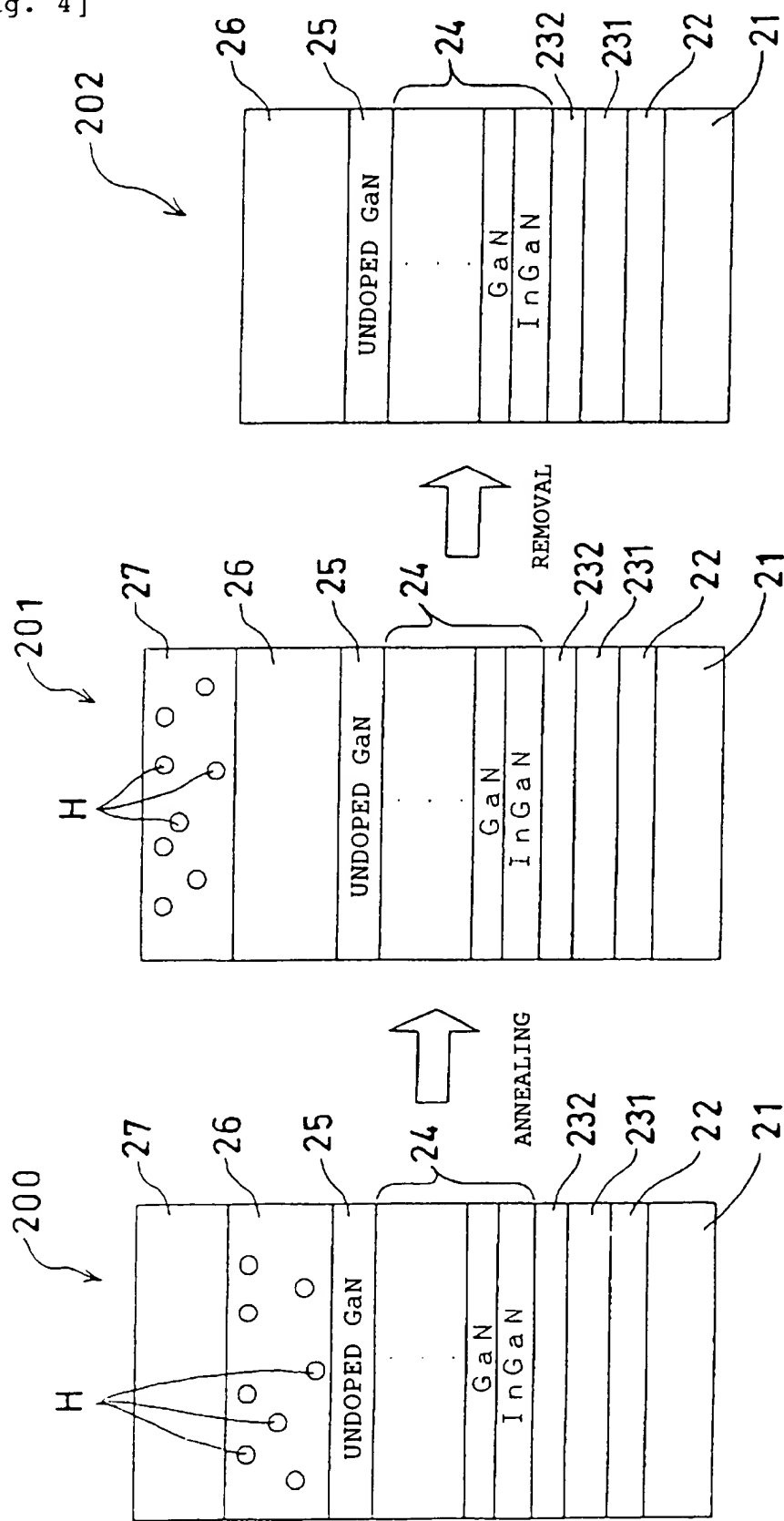
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



(A)

(B)

(C)